

Magnetismus geschmolzener Fe-Ni Invarlegierungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Ingo Renz

aus

Radevormwald

Bochum 1989

Dissertation eingereicht am 4. 1. 1989

Tag der mündlichen Prüfung 3. 2. 1989

Referent Prof. Dr. S.Methfessel

Korreferent Prof. Dr. M.Rosenberg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. <u>Physikalische Eigenschaften des Eisen-Nickel Invars</u>	3
1.1 Phasendiagramme	3
1.2 Thermische Ausdehnung	7
1.3 Magnetische Eigenschaften	9
2. <u>Theorie der paramagnetischen Suszeptibilität</u>	14
2.1 Bandmagnetismus nach Stoner	14
2.2 Heisenbergmodell	16
2.3 Universelles Modell nach Moriya	17
2.3.1 Schwacher Ferromagnetismus	19
2.3.2 Der lokale Grenzfall	21
2.4 Vorläufige Betrachtungen zur paramagnetischen Suszeptibilität der fcc Phase	23
3. <u>Theoretische Modelle des Invar</u>	27
3.1 Latenter Antiferromagnetismus	27
3.2 Zwei γ -Modell von Weiss	29
3.3 Invar Effekte im einfachen Bandmagnetismus von Stoner	30
3.4 Invartheorie von Mathon und Wohlfarth	33
3.5 Invar als Spinfluktuationssystem	35
3.6 Theorie des Invars von Williams et al.	38
3.7 Diskussion unserer Meßergebnisse für den Invarbereich	40
4. <u>Experimentelle Grundlagen</u>	44
4.1 Probenpräparation	44
4.2 Beschreibung der Meßapparatur	47
4.2.1 Signalspannungsmessung	49
4.2.2 Heizsystem und Temperaturmessung	51
4.2.3 Aufbau der Magnetfeldspule	53
4.2.4 Eichung des PVM	54
4.2.5 Meßgenauigkeit des PVM	55
5. <u>Unsere Meßergebnisse</u>	61
6. <u>Diskussion der Messungen in der Schmelze</u>	77
Zusammenfassung	84
Literaturverzeichnis	86

Einleitung

Invarlegierungen, vor allem das System $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, waren seit ihrer Entdeckung im Jahre 1896 Gegenstand intensiver Forschung /1/. Im Vordergrund standen dabei die Tieftemperatureigenschaften ($T < T_c$), wobei von besonderem Interesse das Verschwinden der Magnetisierung im Fe-Ni Invarbereich ist /2/. Offen war dagegen bis jetzt die Frage, ob sich diese magnetische Anomalie auch in den paramagnetischen Bereich fortsetzt, denn die entsprechenden Suszeptibilitätsmessungen sind nicht systematisch durchgeführt worden. So hat Nakagawa zwar mehrere Fe-Ni Legierungen bis 1900K untersucht, den eigentlichen Invarbereich aber ausgelassen /3/. Im Gegensatz dazu haben Kouvel /4/ und Chikazumi /5/ die Suszeptibilität im Invarbereich gemessen, allerdings nur bis zu Temperaturen von 800 bzw. 1000K, so daß sie nicht weit genug aus dem kritischen Bereich um T_c gekommen sind. Dadurch gelangten sie zum Teil zu falschen Folgerungen. Chikazumi hat z.B. aus der Krümmung der Kurve für die Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität den Schluß gezogen, daß die magnetischen Momente oberhalb der Curietemperatur weiter abnehmen bis alle Eisenatome im low spin Zustand sind. Er sah dies als eine Bestätigung des Weiss'schen zwei γ -Zustandsmodells an.

Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist es, durch Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität das magnetische Verhalten des Fe-Ni Invars oberhalb von T_c zu studieren. Zu diesem Zweck wurde ein Probenvibrationsmagnetometer aufgebaut, das erstmals Messungen an ferromagnetischen 3d-Systemen bis zu 2200K ermöglicht. Der Einsatz gasdicht verschweißter Molybdäntiegel verhinderte Abdampfeffekte des Probenmaterials bei hohen Temperaturen. Um mögliche Unterschiede zu Nichtinvarsystemen zu erkennen, wurde auch die Suszeptibilität "normaler" Fe-Ni Legierungen sowie die der anderen ferromagnetischen 3d-Systeme $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ und $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ gemessen. Aus dem Vergleich ergaben sich außerdem neue Erkenntnisse über das Verhalten des paramagnetischen Momentes als Funktion der mittleren Anzahl der Elektronen/Atom.

Ein weiteres Ziel bestand darin, zu untersuchen, ob die paramagnetische Suszeptibilität in der Schmelze Curie-Weiss Verhalten zeigt, oder ob eine temperaturinduzierte Lokalisierung der Momente nach Moriya eintritt /6/. Zu diesem Punkt konnten bisher keine Aussagen gemacht werden, weil es keine systematischen Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität gibt, die einen Temperaturbereich von mehr als 100K geschmolzener 3d-Legierungen umfassen.

1. Physikalische Eigenschaften des Eisen-Nickel Invars

1.1 Phasendiagramme

In diesem Kapitel wird das Eisen-Nickel Invar anhand einiger experimenteller Ergebnisse charakterisiert, wobei der Schwerpunkt auf den magnetischen Effekten liegen wird. Zur allgemeinen Orientierung erfolgt zunächst die Vorstellung des $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ Systems aufgrund seines Phasendiagrammes (Abb.1).

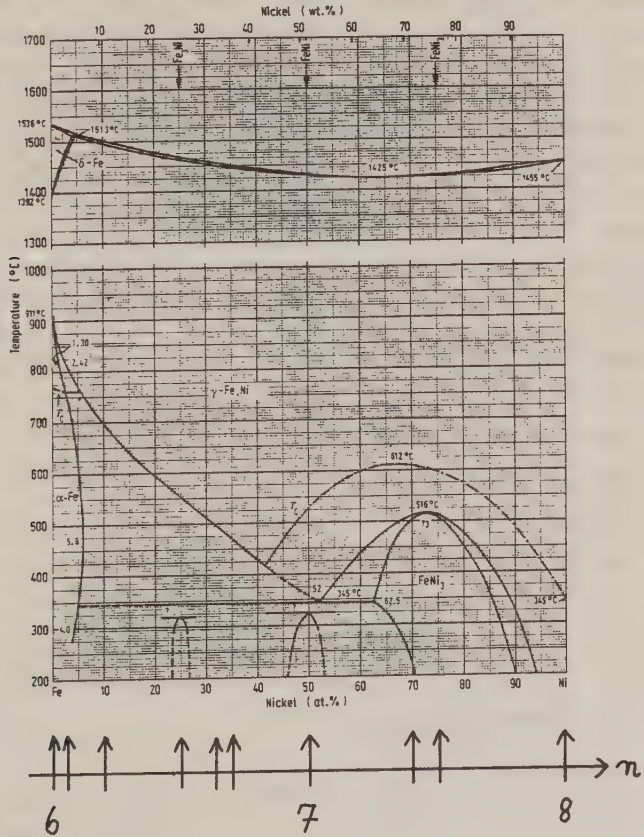


Abb.1

Das Fe-Ni Phasendiagramm [7] ($\uparrow$ bezeichnet von uns gemessenen Proben, n=mittlere Anzahl der 3d-Elektronen pro Atom)

Für die in dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen sind vor allem die Hochtemperatureigenschaften der magnetischen 3d-Legierungen oberhalb von 1000°C von Bedeutung. In diesem Temperaturbereich liegen die Fe-Ni Legierungen, mit Ausnahme eines schmalen Konzentrationsbereiches beim Eisen, in einer fcc Struktur vor. Zusätzlich zu den strukturellen Phasengrenzen sind in Abb.1 auch die ferromagnetischen Curietemperaturen eingezeichnet. Im Zweiphasengebiet bis zu 40At% Ni ist T_c identisch mit der $\alpha/\alpha+\gamma$ Phasengrenze. Diese Eigenschaft hat ihre Ursache in der Instabilität des ferromagnetischen Zustandes in der γ -Phase mit einem Ni-Anteil von weniger als 30At%, so daß hier die Ausscheidungen der α -Phase die Curietemperatur bestimmen. Bei 345°C entmischt die γ -Phase eutektisch in eine eisenreiche α -Phase und FeNi_3 , dessen Existenz allerdings noch umstritten ist. Hierbei handelt es sich um das Gleichgewichtsphasendiagramm. Für praktische Zwecke sind jedoch metastabile Zustände, die auch für die Invareffekte verantwortlich sein sollen, häufig wichtiger, weil sich erst durch eine besondere Behandlung, z.B. Bestrahlung mit energiereichen Elektronen, der Gleichgewichtszustand einstellt /8/. Diese metastabilen Zustände zeichnen

sich durch einen martensitischen Phasenübergang bcc/fcc unterhalb von 30At% Ni-Anteil aus (Abb.2).

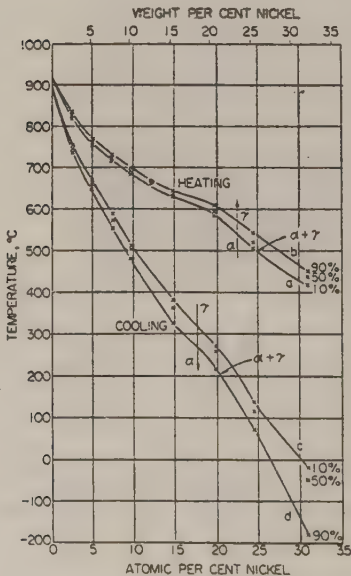


Abb.2

Der martensitische Phasenübergang im Fe-Ni System /9/

Ergänzend sind in den beiden folgenden Abb. noch die Phasendiagramme von $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ und $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ abgebildet. Die Kristallstruktur dieser Systeme ist, ähnlich wie bei $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, oberhalb von 1200°C kubisch flächenzentriert. Lediglich in dem Gebiet der α -Phase auf der eisenreichen Seite der Fe-Co Legierungen ist die bcc Struktur stabil. Co und Ni bilden ein nahezu ideales System fester Lösungen.

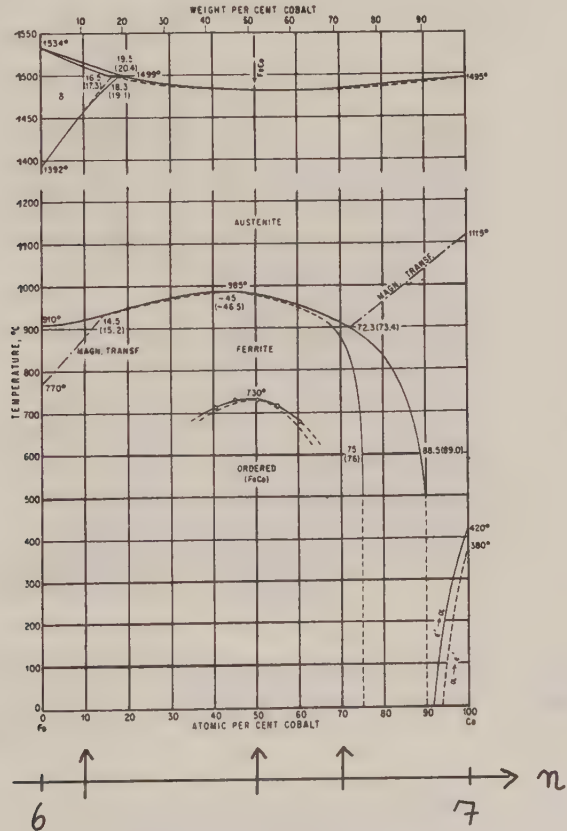


Abb.3 Das Fe-Co Phasendiagramm /10/ (↑ bezeichnet von uns gemessene Proben)



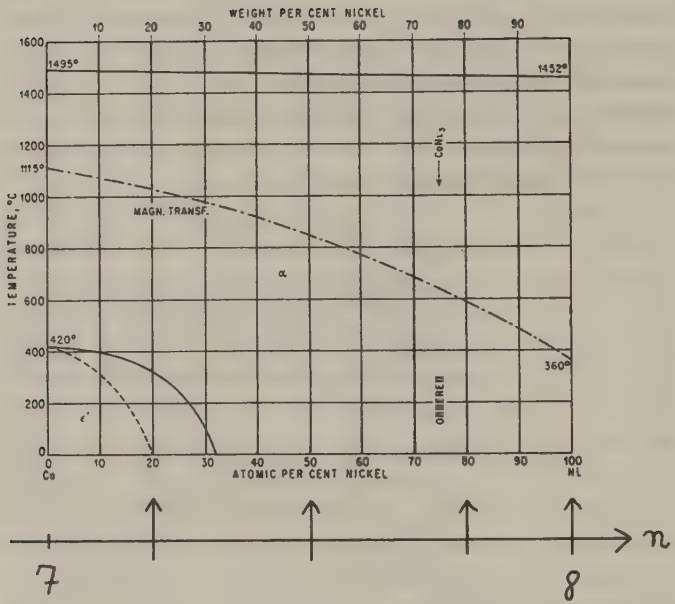


Abb.4

Das Co-Ni Phasendiagramm /10/ ($\uparrow$ bezeichnet von uns gemessene Proben)

1.2. Thermische Ausdehnung

$\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ist das älteste bekannte Invarsystem. Der Name "Invar" rührt daher, daß in einem begrenzten Temperaturbereich der Ausdehnungskoeffizient sehr klein ist, so daß das Volumen dieser Legierung fast invariant gegenüber Temperaturänderungen wird (Abb.5).

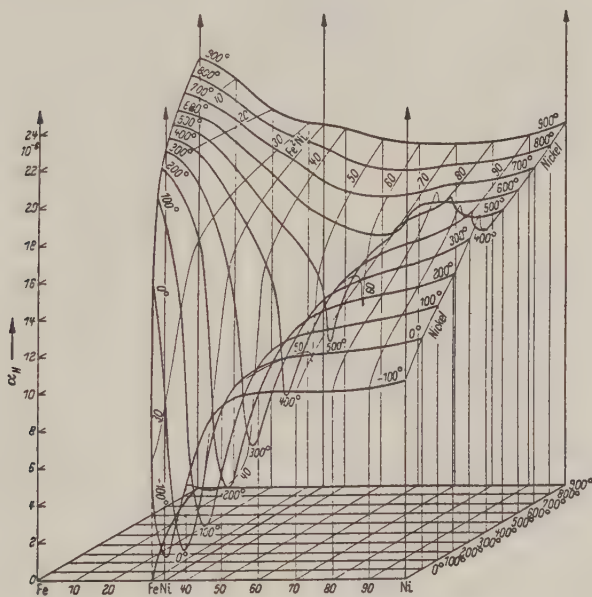


Abb.5 Thermischer Ausdehnungskoeffizient α_H als Funktion der Temperatur und Konzentration in Fe-Ni Legierungen /11/.

Die Anomalie des Ausdehnungskoeffizienten erstreckt sich über einen großen Teil des Konzentrationsbereiches (von etwa 30 bis 70At% Ni-Anteil). Ferner wird dieser Effekt mit zunehmender Temperatur immer kleiner und verschwindet schließlich oberhalb der Curietemperatur T_c .

Eine besonders anschauliche Darstellung der elastischen Anomalität erhält man, wenn die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration aufgetragen wird (Abb.6).

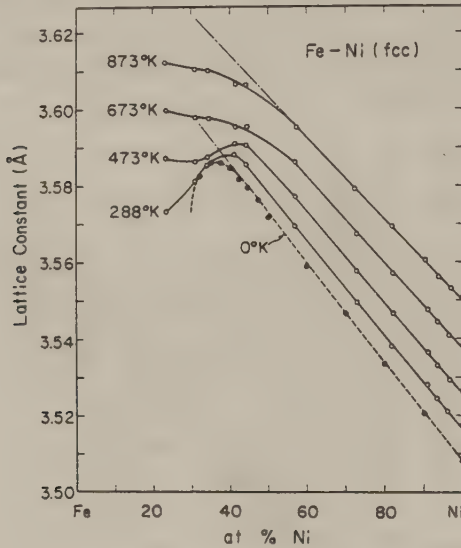


Abb.6 Die Gitterkonstante von Fe-Ni Legierungen als Funktion der Ni-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen /12/.

Man erwartet einen linearen Kurvenverlauf, der als Vegard'sches Gesetz bekannt ist. Bei Legierungen mit mehr als 50At% Ni ist diese Gesetzmäßigkeit auch erfüllt aber im Invarbereich tritt eine ausgeprägte Nichtlinearität auf.

1.2. Magnetische Eigenschaften

Ähnlich wie die mechanischen Eigenschaften weisen auch die magnetischen im Invarbereich ein anomales Verhalten auf. So ist zunächst festzuhalten, daß hier der ferromagnetische Zustand instabil wird. Dies folgt vor allem aus Messungen der Sättigungsmagnetisierung für $T \rightarrow 0\text{K}$. Sie zeigen ab etwa 60At% Fe-Anteil mit zunehmendem Eisengehalt ein Abweichen des Sättigungsmomentes von der Slater-Pauling Kurve (Abb.7). (Die Slater-Pauling Kurve kennzeichnet einen universellen Zusammenhang zwischen dem mittleren Sättigungsmoment pro Atom und der mittleren Elektronenzahl pro Atom, der für viele 3d-Legierungen gilt.)

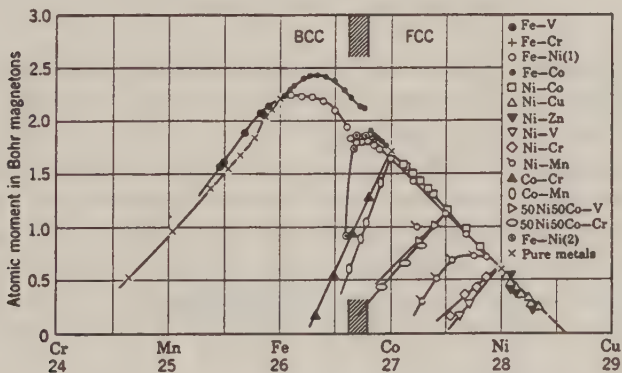


Abb.7 Das mittlere Sättigungsmoment P_s pro Atom von 3d-Legierungen als Funktion der Zahl der Atomelektronen /13/

Diese invartypische Abweichung zeigt sich übrigens auch im Fe-Co System, allerdings bei einer etwas kleineren mittleren Elektronenzahl pro Atom /14/.

Ein weiteres Phänomen ist die, im Vergleich zu anderen Legierungen, besonders drastische Abnahme der Magnetisierung mit der Temperatur. Dieser Effekt setzt schon bei relativ niedrigen Eisenkonzentrationen ein und erreicht im Invarbereich den größten Wert (Abb.8).

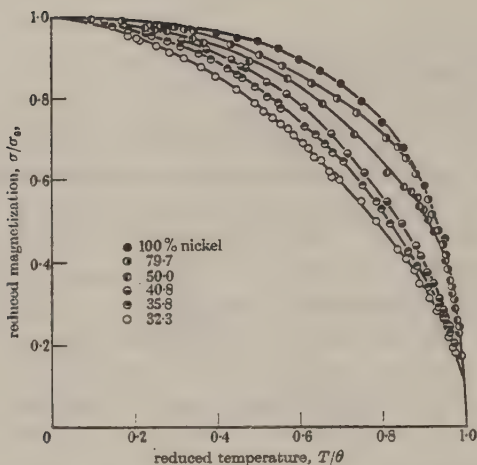


Abb.8 Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von verschiedenen Fe-Ni Legierungen /2/.

Eine allgemeine Eigenschaft ferromagnetischer Materialien ist die Magnetostraktion, d.h. die Änderung des Volumens durch Magnetisierungsänderungen, wobei hier ausschließlich der Magnetisierungsanteil $\omega_M = (\Delta V/V)_M$ (=relative Volumenänderung bei einem isothermen Übergang vom nichtferromagnetischen zum ferromagnetischen Zustand) betrachtet wird. Da sich die Magnetisierung M mit der Feldstärke H ändert, ist auch ω_M eine Funktion von H , so daß die Volumenmagnetostraktion $(\partial \omega_M / \partial H)_T$ ungleich Null ist. Näherungsweise gilt der Zusammenhang /11/:

$$\left(\frac{\partial \omega_M}{\partial H} \right)_T \sim M \chi_{hf} \quad (1.1)$$

$$\chi_{hf} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (= \text{Hochfeldsuszeptibilität})$$

Weiterhin folgt aus thermodynamischen Überlegungen für die Druckabhängigkeit der Magnetisierung:

$$\left(\frac{\partial \omega_M}{\partial H} \right)_{P,T} \sim \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{H,T} \quad (1.2)$$

σ : magnetisches Moment pro Masseneinheit

Ein ähnlicher Zusammenhang existiert auch zwischen Curie-temperatur und Druck /11/.

Die soeben vorgestellten magnetischen Größen verhalten sich nun bei Invarlegierungen deutlich anomal. So steigt die Druckabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung und der Curie-temperatur im Invarbereich stark an (Abb.9 und 10). Entsprechendes gilt auch für die Hochfeldsuszeptibilität als Funktion der Temperatur (Abb.11). Aufgrund dieser Beobachtungen sind einige Modelle entwickelt worden, die das Invarproblem auf bestimmte magnetische Eigenschaften zurückzuführen versuchen (Kap.3).

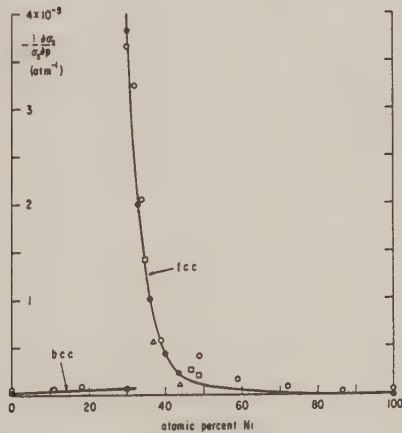


Abb.9 Änderung der Sättigungsmagnetisierung durch Druck in Fe-Ni Legierungen /4/.

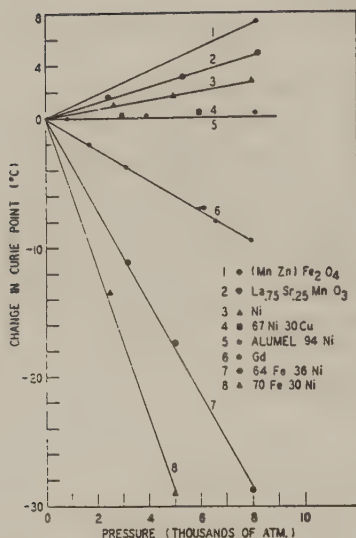


Abb.10
Verschiebung der Curietempera-
tur unter Druck /15/.

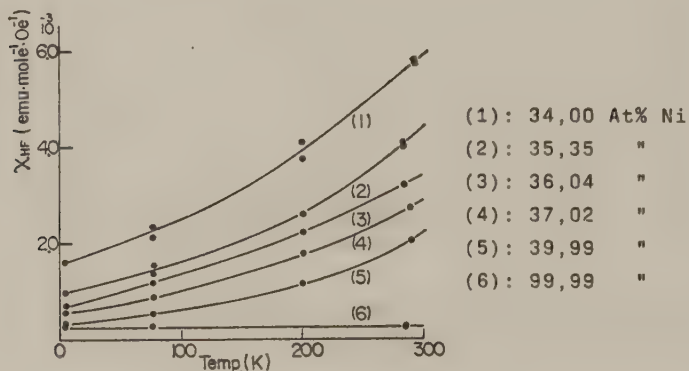


Abb.11 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Hochfeld-
suszeptibilität von Fe-Ni Legierungen für Felder
zwischen 2 und 8 Tesla /16/.

Weitergehende Aussagen über das mikrophysikalische magne-
tische Verhalten bekommt man mit Hilfe von Neutronenbeugungs-
experimenten. So konnte Collins /17/ zeigen, daß die magne-
tischen Momente der Eisenatome unterhalb des kritischen Punk-

tes in Fe-Ni Invarlegierungen monoton mit der Temperatur abnehmen, während sie oberhalb von T_c einen konstanten Wert von $1,4\mu_B$ haben (Abb.12).

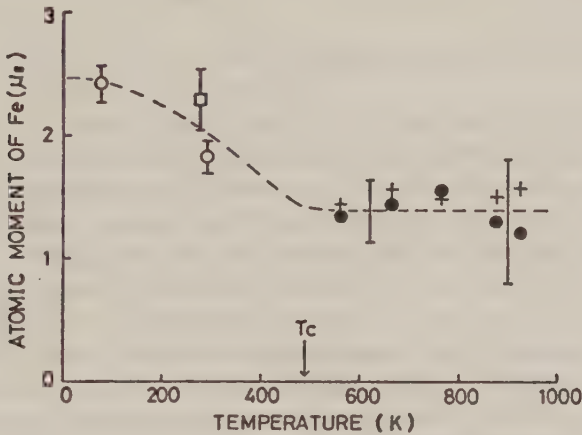


Abb.12 Magnetisches Moment der Eisenatome, gemessen mit paramagnetischer Neutronenstreuung /18/

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß es erheblich mehr Untersuchungen über Invarsysteme gibt, die hier nicht aufgeführt sind, weil sie für die Thematik dieser Arbeit keine unmittelbare Bedeutung haben. So wurde z.B. nicht auf Mößbauerspektroskopiemessungen sowie die elektrischen und thermodynamischen Eigenschaften eingegangen. Deshalb sei hier nochmals auf die ausführliche Darstellung "Physics and Application of Invaralloys" von der "Honda Memorial Series on Materials Science" hingewiesen /1/.

2. Theorie der paramagnetischen Suszeptibilität

In diesem Abschnitt werden einige für diese Arbeit nützliche theoretische Modelle der paramagnetischen Suszeptibilität von ferromagnetischen 3d-Systemen zusammengestellt.

2.1 Bandmagnetismus nach Stoner /19/

Im Stonermodell bilden die für den Magnetismus verantwortlichen 3d-Elektronen ein Leitungsband und es existieren auch keine lokalen magnetischen Momente. Als Begründung dienen Messungen des de Haas-van Alphen Effektes /20/. Das Auftreten einer makroskopischen Magnetisierung beruht dabei auf der Elektron-Elektron Wechselwirkung, die zusammen mit dem Pauli Prinzip im einfachen Fall eines s-Bandes zur Energieaufspaltung in ein spin-up und ein spin-down Band führt (Abb.13). Dadurch werden die beiden Unterbänder mit einer unterschiedlichen Anzahl von Elektronen belegt, so daß sich ein resultierendes Gesamtmoment ergibt.

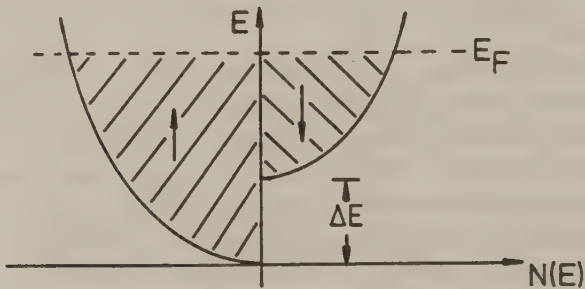


Abb.13 Aufspaltung eines s-Bandes in ein spin-up und ein spin-down Band.

Dann ist es einfach zu verstehen, warum das Sättigungsmoment pro Atom bei $T=0K$ ein nicht ganzzahliges Vielfaches von einem Bohrschen Magneton ist (Tab.1), wie man für lokalisierte Elektronen erwarten würde.

Element	P_s / μ_B
Fe	2,22
Co	1,72
Ni	0.61

Tab.1 Sättigungsmomente der ferromagnetischen Übergangselemente bei $T=0K$ /21/.

So gehen z.B. in Abb.13 beim Nickel von den 10 Außenelektronen pro Atom 5 in das spin up- und 4,4 in das spin down-Band. Die verbleibenden 0,6 Elektronen belegen gleichmäßig die beiden 4s Unterbänder, so daß insgesamt ein magnetisches Moment von $0,6\mu_B$ pro Atom resultiert /21/.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wird mit einer entsprechenden Temperaturabhängigkeit der Bandaufspaltung $\Delta E(T)$ beschrieben, so daß bei T_C gleich viele Elektronen im spin up- wie im spin down-Band enthalten sind. Deshalb verschwinden oberhalb von T_C auch die magnetischen Momente. Dieses Resultat steht jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen von Neutronenstreuexperimenten, die eindeutig die Existenz paramagnetischer Momente oberhalb der Curietemperatur nachweisen /17/. Ein weiteres Problem liegt darin, daß die paramagnetische Suszeptibilität erst im Grenzfall $T \rightarrow \infty$ Curie-Weiss Verhalten zeigt /22/, was den Beobachtungen offensichtlich widerspricht /3/. Dagegen wird häufig der Einwand erhoben, daß aufgrund des hohen T_C 's experimentell immer nur ein relativ kleiner Temperaturbereich ($\Delta T/T_C < 1$) erfaßt werden kann und man deshalb nicht entscheiden kann ob denn nun eine Curie Gerade vorliegt oder nicht /23/. Das Argument ist allerdings im Invarbereich nicht besonders einsichtig, denn unsere Messungen können hier jetzt Curie-Weiss Verhalten über einen Temperaturbereich nachweisen, der ein mehrfaches von T_C umfaßt. Durch eine geeignete Wahl des Stoner-Enhancement Faktors (Kap.3.3) läßt sich die Theorie den Meßkurven gut anpassen /23/. Allerdings ist diese Vorgehensweise in sich inkonsistent, denn man verwendet dafür Curietemperaturen, die erheblich kleiner sind, als die aus der Bandtheorie berechneten Werte.

Um diese Mängel zu beheben, wurde das einfache Stoner'sche Bandmodell von Capellmann et al. /24/ durch die Annahme erweitert, daß lokale temperaturunabhängige Bandaufspaltungen auch oberhalb der Curietemperatur erhalten bleiben können. Es können dann auch im paramagnetischen Bereich kleine einheitlich magnetisierte Volumina in der Größenordnung einiger Gitterkonstanten existieren, ohne daß eine makroskopische Vorzugsrichtung messbar ist. Durch Neutronenbeugungsexperimente ergeben sich Hinweise für diese Annahme /25/. Theoretiker, wie z.B. D.M. Edwards /26/, weisen jedoch darauf hin, daß aufgrund von Widersprüchlichkeiten bei der Intensität der gestreuten Neutronen keine Aussagen über eine derartige magnetische Nahordnung im paramagnetischen Bereich gemacht werden sollten. Die Diskussion über diese Erweiterung des Stonermodells ist somit noch nicht abgeschlossen.

2.2 Heisenberg Modell

Ein anderer Standpunkt wird vom Heisenbergmodell eingenommen, das jedem Atom ein lokales temperaturunabhängiges magnetisches Moment zuordnet /27/. Dieses Modell liefert zwar auch für die Übergangsmetalle eine Curiegerade

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.1)$$

mit der Curiekonstanten

$$C = \frac{N \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B} \quad \begin{array}{l} \mu_{\text{eff}}: \text{eff. magn. Moment} \\ N: \text{Zahl der Atome} \end{array} \quad (2.2)$$

und der Curietemperatur

$$T_c = w C, \quad w: \text{Molekularfeldkonstante} \quad (2.3)$$

aber die experimentell bestimmten Momente sind weder ganzzahlig noch stimmen sie mit den Sättigungsmomenten bei $T=0K$ überein (Abb.14), was für lokalisierte Momente natürlich der Fall sein sollte.

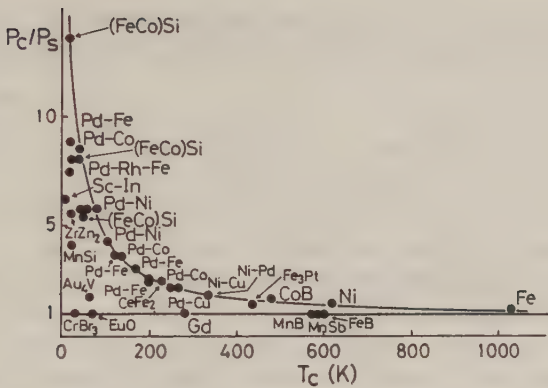


Abb.14 Das Verhältnis von P_C zu P_S als Funktion der Curie-temperatur (nach Rhodes-Wohlfarth /28/).

2.3 Universelles Modell von Moriya /6/

In den siebziger Jahren wurde dann im Rahmen der Spinfluktu-
ationstheorie ein Konzept entwickelt, das diese beiden Mo-
dellvorstellungen zu einem Bild zusammenfaßt. Dabei macht man
sich zunutze, daß die 3d-Bänder relativ schmal sind (4eV),
so daß die Wellenfunktionen der 3d-Elektronen zu ausgeprägten
Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Gitterplätzen
führt. Deswegen sind die Elektronen dort auch im Wesentlichen
lokalisiert, wobei der geringe Überlapp der d-Wellenfunk-
tionen zwischen benachbarten Atomen eine gewisse Beweglich-
keit zuläßt. Daraus ergeben sich longitudinale und transver-
sale Fluktuationen der lokalen Spinnomente S_L^2 , die von Git-
terplatz zu Gitterplatz verschieden sind (Abb.15).

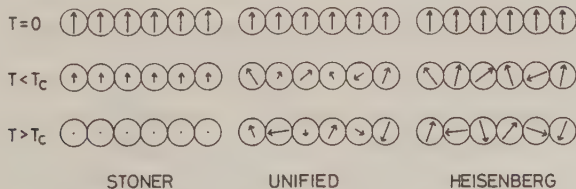


Abb.15 Vergleich zwischen Stoner-Wohlfarth, Heisenberg und vereinheitlichtem Modell (nach Moriya /29/).

Durch Vernachlässigung der interatomaren Wechselwirkung und der 3d-Entartung gelangt man zum einfachen Hubbardoperator:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (2.4)$$

Das Matrixelement T_{ij} beschreibt die Hüpfwahrscheinlichkeit eines Elektrons zwischen den Gitterplätzen i und j .

Geht man von atomaren 3d-Wellenfunktionen aus, dann liegt die intraatomare Coulombwechselwirkung U bei 20eV, während die interatomare zwischen benachbarten Gitterplätzen bis zu 6eV erreichen kann /30/. Ihre Vernachlässigung ist somit nicht unproblematisch, so daß dieses Modell nur qualitativen Charakter haben kann.

Mit Hilfe des Hubbard Operators konnte Moriya folgende Formel für die Suszeptibilität herleiten /31/:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \frac{1}{2} U \chi_0 + \lambda(T)} \quad (2.5)$$

Der Unterschied zum Stonermodell kommt in dem $\lambda(T)$ zum Ausdruck:

$$\lambda(T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \coth(\beta\omega/2) G(\omega) \quad (2.6)$$

wobei $G(\omega)$ eine komplizierte Funktion der Fourierkomponenten der transversalen Suszeptibilität ist.

Gleichung 2.5 ergibt Curie-Weiss Verhalten, wenn $\lambda(T)$ linear von der Temperatur abhängt, d.h. $\lambda(T) = aT$ ist ($a = \text{konstant}$). Die Pauli-Suszeptibilität χ_0 und die intraatomare Wechselwirkung U werden als temperaturunabhängig angenommen.

$$\Rightarrow \chi = \frac{C}{T - T_c} \quad ; \quad C = \frac{\chi_0}{a} \quad (2.7)$$

$$T_c = \frac{\frac{1}{2} U \chi_0 - 1}{a}$$

Es lassen sich für diesen Fall zwei verschiedene Mechanismen angeben (Abb.16), die in den beiden folgenden Unterkapiteln diskutiert werden.

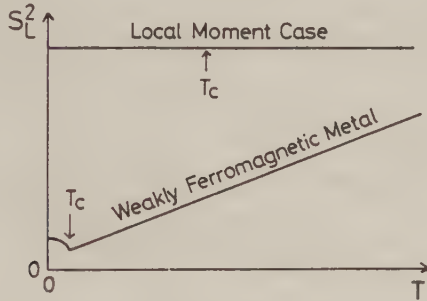


Abb.16 Mögliche Temperaturabhängigkeiten von S_L^2 , die zu Curie-Weiss Verhalten führen /32/

2.3.1 Schwacher Ferromagnetismus

Hier ist $\chi(T) \sim S_L^2(T)$, wobei $S_L^2(T)$ häufig linear mit der Temperatur ansteigt. Das ergibt eine Curie-Weiss Gesetzmäßigkeit solange die Amplitude des lokalen Spinnomentes hinreichend klein bleibt. Andernfalls würde die inverse Suszeptibilität durch den Beitrag transversaler Fluktuationen einen nichtlinearen Verlauf annehmen /33/. Für schwachen Ferromagnetismus hat Hasegawa mit Hilfe der Funktionalintegralmethode folgenden Ausdruck für die Curiekonstante hergeleitet /34/:

$$C \sim \langle \xi^2 \rangle \left\{ 1 + a \frac{\partial \langle \xi^2 \rangle}{\partial T} + \dots \right\} \quad (2.8)$$

Dabei wird das korrelierte Elektronengas als ein System freier Teilchen behandelt, wobei jedes Teilchen durch eine lokale, zeitunabhängige Magnetfeldvariable ξ beeinflusst wird (Der Parameter a ergibt sich aus der Bandstruktur). Darauf aufbauend hat Kakehashi /35/ unter Berücksichtigung der lokalen Umgebung eines Atoms die paramagnetische Suszeptibilität von Fe-Ni Legierungen berechnet (Abb.17).

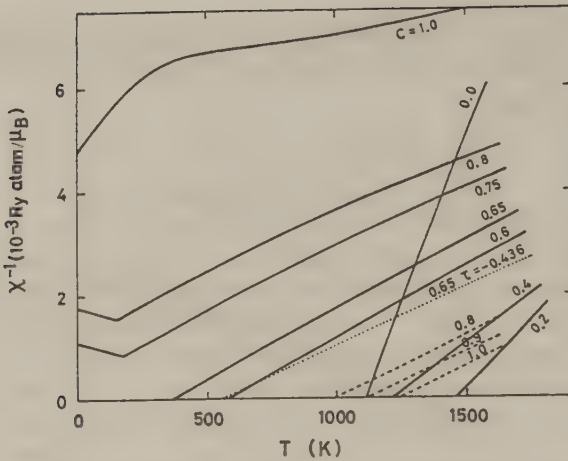


Abb.17 $1/\chi$ als Funktion der Temperatur für fcc (—) und bcc (---) Strukturen (C: Fe-Konzentration)

Diese Theorie der "lokalen Umgebungseffekte (LEE)" betrachtet das magnetische Moment eines beliebig herausgegriffenen Zentralatoms in Abhängigkeit von der Besetzung der Schale nächster Nachbarn mit Eisen- bzw. Nickelatomen. Dabei zeigt sich, daß das Ni-Moment im Gegensatz zum Fe-Moment fast überhaupt nicht von der Umgebung abhängt (Abb.18).

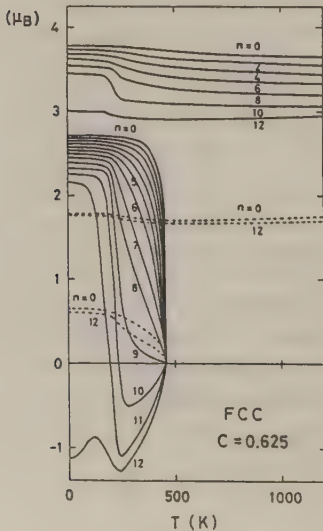


Abb.18

Temperaturabhängigkeit des mittleren Momentes $\langle m \rangle$ und der Amplitude $\sqrt{\langle m^2 \rangle}$ für Fe (—) und Ni Atome (---) in unterschiedlichen Umgebungen einer fcc $\text{Fe}_{62,5}\text{Ni}_{37,5}$ Legierung.

Kakehashi hat außerdem noch die Temperaturabhängigkeit der atomaren Fe- bzw. Ni-Momente für verschiedene Legierungszusammensetzungen angegeben (Abb.19). Dabei fällt auf, daß er z.T. Curie-Weiss Verhalten erhält, obwohl die von Moriya dafür angegebenen Bedingungen (linearer Anstieg von S_L^2 mit der Temperatur) sich in seinen Kurven nicht widerspiegeln.

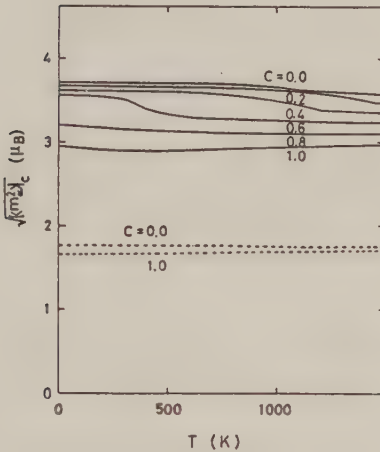


Abb.19
Temperaturabhängigkeit der Eisen-(—) und Nickelmomente (---) für verschiedene Konzentrationen.

2.3.2 Der lokale Grenzfall

$G(\omega)$ besitzt hier ein ausgeprägtes Maximum bei tiefen Frequenzen und soll zusätzlich nicht von der Temperatur abhängen /31/. Physikalisch entspricht das dem lokalen Grenzfall und man erhält eine dem Heisenbergmodell analoge Beschreibung der Suszeptibilität /36/:

$$C \sim \frac{S_L^2}{T - T_c} \quad (2.9)$$

In Abb.28 ist mit dem α -Eisen ein fast lokaler Fall gerechnet worden /37/. Die geringe Änderung des Momentes oberhalb von T_c hat eine schwache Krümmung der $1/\chi$ Kurve zur Folge. In der gleichen Abb. wird am Beispiel des Nickels deutlich,

daß diese Nichtlinearität um so ausgeprägter ist je schneller sich das Moment mit steigender Temperatur ändert.

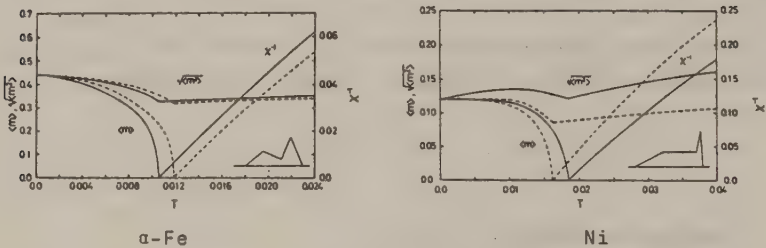


Abb.20 Magnetisierung, Moment und inverse Suszeptibilität von α -Eisen und Nickel als Funktion der Temperatur (Angabe der Temperatur in Einheiten der halben Bandbreite; die jeweils zugrunde gelegte Bandstruktur ist eingezeichnet).

Das bedeutet, daß man bereits Curie-Weiss Verhalten bekommt, wenn die Amplitude des lokalen Momentes oberhalb von T_c nicht von der Temperatur abhängt.

Man kann über die Curiekonstante eine Zahl P_c definieren, die im lokalen Grenzfall die Anzahl der das lokale magnetische Moment erzeugenden Ladungsträger angibt /28/:

$$C = N \mu_B^2 P_c (P_c + 2) / 3 k_B \quad (2.10)$$

Außerdem ergibt sich mit Gl.2.2 folgender Zusammenhang zwischen P_c und P_{eff} :

$$P_{eff}^2 = \mu_B^2 P_c (P_c + 2) \quad (2.11)$$

Es ist umstritten, welcher dieser beiden Mechanismen zur Beschreibung des Curie-Weiss Verhaltens der fcc Fe-Ni und Fe-Co Legierungen benutzt werden sollte /38/39/40/. Im nächsten Abschnitt 2.4 wird deshalb unter Vorwegnahme einiger Meßergebnisse aus Kap.5 unsere Sichtweise des Problems erläutert.

2.4 Vorläufige Betrachtungen zur paramagnetischen Suszeptibilität der fcc Phase

In der fcc Kristallstruktur ist das aus der Curiekonstanten nach Gl.2.10 berechnete mittlere magnetische Moment pro Atom P_c eine nichtlineare Funktion von n wobei die Wahl der Legierungspartner bei gegebenem n keine Rolle spielt (Kap.5). Aus P_c kann dann mit Gl.2.11 P_{eff} bestimmt werden (Abb.21).

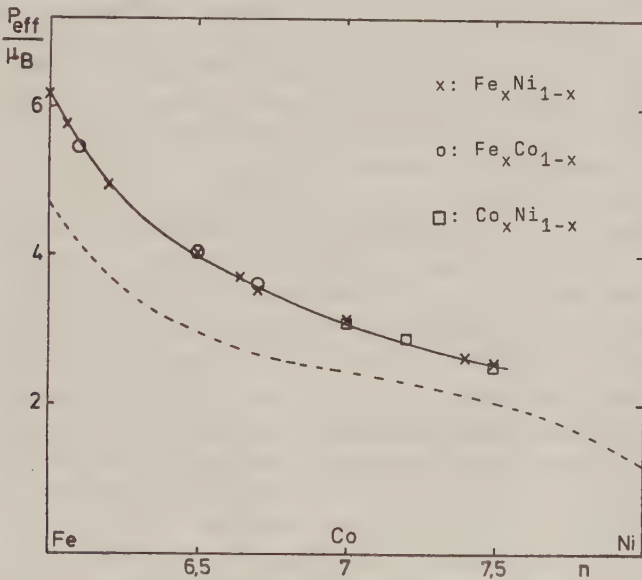


Abb.21 Das mittlere effektive magnetische Moment/Atom in festen fcc Legierungen als Funktion von n (Zum Vergleich sind die theoretischen Werte von Kakehashi für Fe-Ni Legierungen eingetragen /35/.)

Im lokalen Bild folgt daraus, daß das magnetische Moment der einzelnen Atome konzentrationsabhängig ist und das es außerdem gleich dem mittleren Moment pro Atom der jeweiligen Legierung sein muß. Ein Beispiel soll das verdeutlichen:

$Fe_{50}Ni_{50}$ hat das gleiche mittlere Moment pro Atom wie Kobalt. Die Änderung dieses mittleren Momentes $\langle m \rangle$ ist unabhängig da-

von, ob man z. B. zu einer $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25}$ oder einer $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ Legierung übergeht, da in beiden die gleiche Anzahl von 3d-Elektronen pro Atom vorhanden ist. Weil sich gleichzeitig, wegen der beschriebenen Nichtlinearität, die Momente der Fe-, Co- und Ni-Atome ändern, müssen die atomaren Momente in beiden Legierungen gleich dem mittleren Moment/Atom sein. In gleicher Weise kann auch für andere Zusammensetzungen argumentiert werden.

$$\Rightarrow \langle m(n) \rangle = m_{\text{Fe}}(n) = m_{\text{Co}}(n) = m_{\text{Ni}}(n) \quad (2.12)$$

Dieses Resultat unterscheidet sich deutlich von den theoretischen Ergebnissen Kakehashi's, die wie in Kap. 2.3.1 beschrieben, unterschiedliche atomare Momente für die Fe und Ni Atome aufzeigen. Die Werte für P_{eff} sind bei Kakehashi besonders in den eisenreichen Legierungen viel zu klein. Außerdem bekommt er im Fe-Ni System einen anderen Kurvenverlauf für P_{eff} als Funktion von n heraus als im Fe-Co System /40/.

Die Theorie liefert auch Curie-Weiss Verhalten für reines Nickel bzw. nickelreiche Legierungen, was experimentell nicht nachvollziehbar ist (Abb.60 und 61). Der Grund für dieses Fehlverhalten dürfte in einer unzureichenden Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Amplitude der magnetischen Momente liegen, denn die Spinfluktuationstheorie kann mit diesem Mechanismus die Nickelsuszeptibilität qualitativ gut beschreiben (Abb.20).

Wenn man, im Gegensatz zu Kakehashi, im lokalen Bild die Anzahl der magnetischen Ladungsträger P_c aus der Curiekonstanten z.B. für fcc Eisen berechnet, ergibt sich ein magnetisches Moment von $5,2\mu_B$, während durch die sechs 3d-Elektronen maximal nur $4\mu_B$ möglich sind. Die Ursache für die Diskrepanz könnte man zunächst in der Vernachlässigung von Bahnmomenten vermuten, aber es ist von Shimizu /23/ gezeigt worden, daß deren Beitrag bei den ferromagnetischen 3d-Metallen vernachlässigbar ist.

Es gibt jedoch eine Möglichkeit diese hohen Momente zu erklären, wenn man berücksichtigt, daß die Zahl der Momente linear, das effektive magnetische Moment dagegen quadratisch in die Berechnung der Curiekonstanten eingeht:

$$C \sim N P_{\text{eff}}^2 \quad (2.13)$$

Somit kann der Wert der Curiekonstanten erhöht werden, wenn man mehrere kleine atomare Momente zu einem großen lokalen Gesamtmoment zusammenfaßt. Die dafür notwendige ferromagnetische Kopplung zwischen atomaren Spins oberhalb von T_c wurde bereits mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten nachgewiesen /25/ (Die Deutung dieser Experimente ist allerdings umstritten /26/). Zur Veranschaulichung ist in Abb.22 ein zweidimensionales Spingitter mit einer kurzreichweitigen Ordnung zwischen benachbarten Spins dargestellt. Durch die in diesem Beispiel dargestellte "Spinclusterung" vervierfacht sich die Curiekonstante.

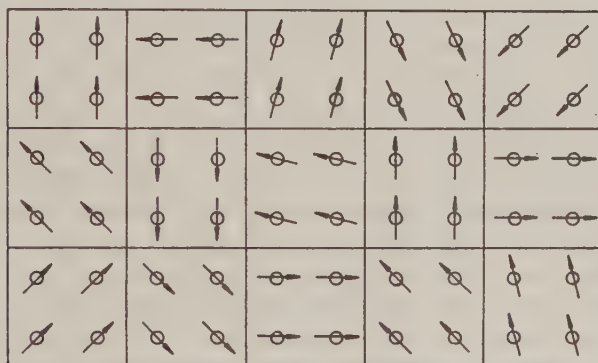


Abb.22 Ferromagnetische Nahordnung zwischen atomaren Spins oberhalb von T_c in einem zweidimensionalen Gitter (Es handelt sich um eine Momentaufnahme, d.h. die Magnetisierungsrichtungen benachbarter Bereiche sind nicht zueinander fixiert.)

Weiterhin muß man verlangen, daß die Nahordnung nicht stark von der Temperatur abhängen darf, da sich sonst kein Curie-Weiss Verhalten ergibt. Diese Betrachtungsweise ist eine lokale Interpretation des "Fluctuating Band Modells" von Caspellmann /24/.

Die Anzahl der ferromagnetisch gekoppelten Atome kann am einfachsten aus Gl.2.10 berechnet werden, wenn man sie folgendermaßen umformuliert:

$$N \rightarrow \frac{N}{n} \quad ; \quad P_c \rightarrow n P_c$$

$$\Rightarrow C = \frac{(N/n) \mu_B^2}{3 k_B} n P_c (n P_c + 2) \quad (2.14)$$

(n ist die Zahl der lokal ferromagnetisch gekoppelten Atome.) So erhält man für fcc Eisen, wenn man annimmt, daß 45 Atome an der Bildung des lokalen Momentes beteiligt sind, ein atomares Eisenmoment von $0,9 \mu_B$. Die Anzahl von 45 Atomen wurde gewählt, weil sich damit dasselbe Moment ergibt, das man auch bei Neutronenstreuexperimenten gefunden hat /25/.

Der starke Abfall der Curiekonstanten mit zunehmender Elektronenzahl (Abb.62) dürfte somit weniger auf Änderungen der atomaren Momente als vielmehr auf eine Verringerung der Korrelationslänge zwischen den Atommomenten zurückzuführen sein. (Dies vor allem auch deshalb, weil das paramagnetische fcc-Eisenmoment mit zunehmendem Nickelgehalt ansteigt. So beträgt sein Wert in der $Fe_{65}Ni_{35}$ Invarlegierung $1,4 \mu_B$ /17/.) Weiterhin folgt aus unseren Ergebnissen, daß analog zu der Diskussion zu Beginn dieses Abschnittes bezüglich der atomaren Momente auch die Korrelationslänge ausschließlich eine Funktion der mittleren Anzahl der 3d-Elektronen ist.

3. Theoretische Modelle des Invar

In den modernen Invartheorien werden die meisten Invareffekte entweder als eine Folge der thermischen Anregung eines elektronischen Zustandes betrachtet, der über andere magnetische Eigenschaften und Gitterparameter verfügt als der Grundzustand oder sie werden auf anomale Änderungen der magnetischen Eigenschaften mit der Temperatur bzw. der Legierungszusammensetzung zurückgeführt. Daher ist das Invarproblem eng mit grundlegenden Theorien des Ferromagnetismus in Übergangsmetallen verknüpft und dementsprechend sind auch für die Invarlegierungen sowohl lokale Modelle (Latenter Antiferromagnetismus, zwei γ -Zustandsmodell) als auch itinerante Modelle (Stonermodell, schwacher Ferromagnetismus, Spinfluktuationsmodell, LSDA Bandstrukturrechnungen) entwickelt worden. Der erste, der auf diesen Zusammenhang hinwies, war Dehlinger /41/, und er entwickelte bereits in den dreißiger Jahren eine Theorie, nach der die geringe thermische Expansion von Invarlegierungen durch die Abhängigkeit der Austauschintegrale vom Gitterparameter qualitativ beschrieben werden konnte. Die Theorie ist zwar schon lange nicht mehr aktuell /1/, aber in den modernen LSDA Bandstrukturrechnungen kommt dem Gitterabstand wieder eine große Bedeutung zu /42/43/.

3.1. Latenter Antiferromagnetismus /44/

Das Modell basiert auf der Annahme, daß mit zunehmendem Eisengehalt in der fcc Phase ein Übergang von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Spinordnung stattfinden sollte. Das wird gestützt durch die Beobachtung, daß in eisenreichen Legierungen des ternären Systems Fe-Co-Ni Antiferromagnetismus auftritt /45/. Darum werden dem Austauschintegral J_1 zwischen benachbarten Eisenatomen negative Werte zugeordnet, während die Austauschintegrale für Ni-Ni (J_2) bzw. Fe-Ni (J_{12}) Paare positiv sein sollen. Zusätzlich wird nicht zwischen den atomaren Spins der Eisen- bzw. Nickelatome unterschieden, so daß die lokalen Momente der einzelnen Atome gleich dem mittleren Moment pro Atom der jeweiligen Legierung gesetzt werden. Kondorsky und Sedov haben damit folgenden einfachen Ausdruck

für die Austauschenergie U hergeleitet:

$$U = -\frac{Nz}{2} \left(\frac{r-l}{r+l} \right)^2 \{ c_1 J_1^2 + 2c_1 c_2 J_{12} + c_2 J_2^2 \} \quad (3.1)$$

(N ist die Gesamtzahl der Atome, z die Anzahl der nächsten Nachbarn und c_1 sowie c_2 die Konzentration der Eisen- und Nickelatome. Die Anzahl der spin up bzw. spin down Atome wird durch r und l gekennzeichnet.)

In Abhängigkeit vom Vorzeichen des zweiten Klammersausdruckes stellt sich entweder der ferromagnetische (positives Vorzeichen) oder antiferromagnetische (negatives Vorzeichen) Zustand ein. Die kritische Nickelkonzentration c_k , bei der der Vorzeichenwechsel stattfindet, errechnet sich zu:

$$c_k = \frac{J_{12} - J_1 - (J_{12} - J_1 J_2)^2}{2J_{12} - J_1 - J_2} \quad (3.2)$$

Durch entsprechende Wahl der Austauschintegrale kann c_k in den Invarbereich gelegt werden. Das Abweichen des magnetischen Momentes von der Slater-Pauling Kurve ergibt sich nun folgendermaßen:

Zwischen dem antiferromagnetischen und ferromagnetischen Zustand existiert um die kritische Konzentration c_k herum ein Bereich, in dem aufgrund von räumlichen Konzentrationsfluktuationen /46/ sowohl ferro- wie auch antiferromagnetische Zustände gleichzeitig existieren. Daher rührt auch der Name "latenter Antiferromagnetismus". Da der Anteil der antiferromagnetischen Zustände mit der Eisenkonzentration zunimmt, wird das resultierende Gesamtmoment kleiner. Durch Erweiterungen von Dubinin et al. /47/ konnten auch die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und des Ausdehnungskoeffizienten bis zur Curietemperatur in guter Übereinstimmung mit den Experimenten berechnet werden. Dieses Modell liefert somit eine nützliche Beschreibung der Invarphänomene. Unbefriedigend bleibt, daß der Wert für die kritische Konzentration nicht hergeleitet werden kann und das die Austauschintegrale als Parameter angepaßt werden.

3.2 Zwei γ -Modell von Weiss /48/

Weiss postulierte für das fcc Eisen zwei verschiedene elektronische Zustände, in denen die Atome unterschiedliche Eigenschaften besitzen sollen (Tab.2) und durch eine Energiedifferenz ΔE voneinander getrennt sind.

Eigenschaft	γ_1	γ_2
Sättigungsmoment	0,5 μ_B	2,8 μ_B
kritische Temperatur	80K	1800K
Gitterparameter	0,356nm	0,364nm

Tab.2 Wichtige Merkmale der beiden γ -Zustände /49/

Bei tiefen Temperaturen ist der antiferromagnetische γ_1 -Zustand stabil, während die Hochtemperatureigenschaften des fcc-Eisens durch den ferromagnetischen γ_2 -Zustand bestimmt werden.

Durch Zulegieren von Nickel wird der γ_2 -Zustand der energetisch Günstigere (Abb.23). Mit diesen Annahmen lassen sich die meisten Fe-Ni Invarphänomene durch thermische Anregung von Eisenatomen aus dem γ_1 - in den γ_2 -Zustand phänomenologisch beschreiben. Unverständlich bleibt in dieser Modellvorstellung die große Hochfeldsuszeptibilität und die negative Druckabhängigkeit der spontanen Magnetisierung /50/.

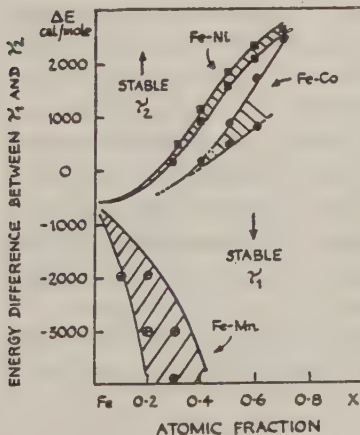


Abb.23

Variation der Energiedifferenz ΔE durch Zulegieren verschiedener 3d-Elemente (Die Unsicherheit in ΔE beruht auf unterschiedlichen experimentellen Daten.) /51/

3.3. Invarieffekte im einfachen Bandmagnetismus von Stoner

Im Bandbild kann das Verschwinden der Magnetisierung im Invarbereich sehr einfach mit Hilfe des sogenannten Stoner-Kriteriums, einer Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus, erklärt werden. Dieses Kriterium ergibt sich durch Nullsetzen des Ausdrucks für die inverse Suszeptibilität am Curie-Punkt /23/:

$$\chi^{-1} = \chi_0^{-1} - \alpha \quad \chi_0: \text{Pauli-Suszeptibilität} \quad (3.3)$$

α : Stoner Enhancementfaktor

$$\Rightarrow \alpha \geq \chi_0^{-1} \quad (\text{Stoner-Kriterium}) \quad (3.4)$$

Der Stoner-Enhancementfaktor ist ein Maß für die Stärke der Elektron-Elektron Wechselwirkung. Für $T \ll T_F$ ist die Pauli-Suszeptibilität proportional der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$:

$$\chi_0 \sim N(E_F) \quad (3.5)$$

Damit läßt sich das Stoner-Kriterium durch eine einfache Formel ausdrücken:

$$\alpha N(E_F) \geq 1 \quad (3.6)$$

Für einen vorgegebenen Wert von α wird somit der ferromagnetische Zustand stabil, sobald die Zustandsdichte an der Fermikante hinreichend groß wird (Abb.24). Um nun Voraussagen über die Existenz von Ferromagnetismus in Metallen machen zu können, benötigt man also Aussagen über deren Bandstruktur. Am einfachsten benutzt man hierfür das Rigid Band Modell, wo man z.B. für alle 3d-Legierungen die gleiche Bandstruktur annimmt. Die 3d-Bänder verschiedener Übergangsmetallegierungen unterscheiden sich dann nur noch durch die unterschiedliche Besetzung des Leitungsbandes mit Elektronen.

Die Abnahme des Sättigungsmomentes im Invarbereich läßt sich jetzt mit Hilfe der in Abb.(24) für fcc Eisen gezeigten Band-

struktur folgendermaßen verstehen /52/:

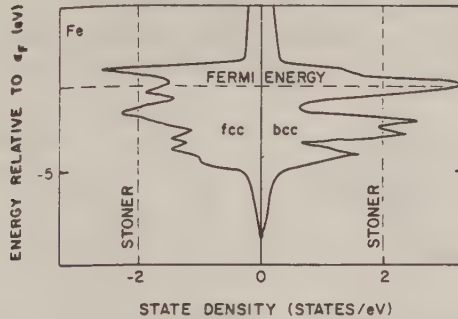


Abb.24 Zustandsdichte von fcc und bcc Eisen nach /42/. Durch Zulegieren von Kobalt bzw. Nickel erreicht die Zustandsdichte für die fcc Struktur an der Fermikante den kritischen Stonerwert für Ferromagnetismus.

Ausgehend von fcc Eisen, das nicht ferromagnetisch ist, weil die Zustandsdichte an der Fermikante unter dem kritischen Stonerwert liegt, wird durch Zulegieren z.B. von Nickel die Fermikante in einen Bereich höherer Zustandsdichte verschoben wobei ab etwa 30At% Ni der ferromagnetische Zustand stabil ist.

In diesem Modell beruhen die Magnetovolumeneffekte auf der Spinpolarisation des d-Bandes, denn die damit verbundene Magnetisierung bringt einen Gewinn an kinetischer Energie der 3d-Elektronen, der durch Gitteraufweitung kompensiert wird (Abb.25). (Dadurch verringert sich die auf der Elektron-Elektron Wechselwirkung beruhende Coulombabstoßung.) Von Hayase et al. /53/ wurde gezeigt, daß diese Gitteraufweitung durch Bandaufspaltung nur für Invarlegierungen mit den Beobachtungen übereinstimmt. Z.B. ergibt sich für bcc Eisen der gleiche Volumeneffekt wie im Invarbereich, während die experimentellen Werte erheblich kleiner sind.

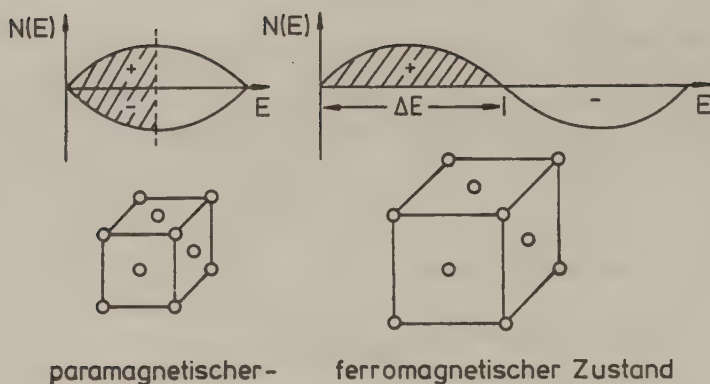


Abb.25 Schematische Darstellung des Magnetovolumeneffektes durch Polarisation in spin up(+) und spin down(-) Bänder /52/

Die Beschreibung weiterer Invareffekte ist nur durch die Handhabung der Austauschwechselwirkung und der Bandbreite sowie ihrer Volumenabhängigkeiten als Parameter möglich /54/. Außerdem kann mit diesem einfachen Bandmodell nicht die starke Abnahme der Magnetisierung mit der Temperatur erklärt werden. Daher soll hier auch nicht auf Verfeinerungen durch Kanamori und Hasegawa eingegangen werden /55/, welche die Rigid Band Approximation durch die "Coherent Potential Approximation" (CPA) ersetzen.

3.4 Invartheorie von Mathon und Wohlfarth /56/

Bei schwachen Ferromagneten ist die Austauschspaltung ΔE so klein, daß die Fermigrenze E_F durch die beiden spinpolarisierten Unterbänder verläuft (Abb.26).

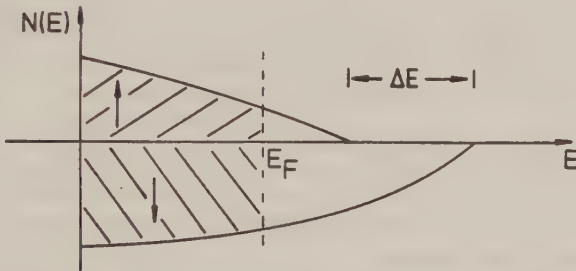


Abb.26 Lage der Fermigrenze in schwachen Ferromagneten

Die paramagnetische Suszeptibilität kann dann im Vergleich zu starken Ferromagneten (z.B. Co und Ni) sehr große Werte annehmen, da für den Nenner der Gl.3.3 gilt /57/:

$$1 - \alpha \chi_0 \rightarrow 0 \quad (3)$$

Ausgehend von dieser Vorstellung bezeichnen Mathon und Wohlfarth Invarlegierungen als schwache Ferromagnete. Dazu wurden sie durch die bei Eisen-Nickel Legierungen experimentell gefundene Proportionalität zwischen T_c^2 und der Nickelkonzentration c im Konzentrationsbereich von 25 bis 50At% Nickelanteil geführt /58/:

$$T_c^2 \sim c - c_0 \quad c_0 = 25\text{At\% Ni}$$

Denselben Zusammenhang liefert nämlich auch die Theorie der schwachen Ferromagnete für T_c und die mittlere Anzahl n der Leitungselektronen pro Atom.

$$T_c^2 \sim n - n_0$$

Die Abnahme des Sättigungsmomentes mit der Konzentration im Invarbereich wird als allmählicher Übergang von starkem zu schwachem Ferromagnetismus gedeutet. Als Ursache dafür wird ein Minimum der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ in der Nähe von c_0 angesehen /59/. Daraus folgt, daß

$$\alpha \chi_0 \sim \alpha N(E_F) \quad (3.7)$$

kleine Werte in der Nähe von 1 annehmen kann.

$$\implies 1 - \alpha \chi_0 \rightarrow 0 \quad (3.8)$$

Die paramagnetische Suszeptibilität sollte daher im Invarbereich anomal groß werden.

Nachdem Mathon und Wohlfarth ihre Theorie formuliert hatten, wurden in $ZrZn_2$, einem typischen Vertreter der schwachen Ferromagnete, invarähnliche Eigenschaften gefunden.

Allerdings ist die Anwendung auf das Fe-Ni Invar problematisch, da hier typische Merkmale schwach ferromagnetischer Systeme, nämlich kleine Sättigungsmomente ($\lesssim 0,1 \mu_B$) und niedrige Curietemperaturen ($< 100K$), nicht vorhanden sind (Für $Fe_{65}Ni_{35}$ gilt: $P_C = 1,7 \mu_B$ und $T_C = 490K$ /52/).

3.5 Invar als Spinfluktuationssystem

Moriya und Usami haben eine phänomenologische Theorie des Invars entwickelt, wonach eine besondere Temperaturabhängigkeit der Amplitude der lokalen Spinfluktuationen S_L^2 unterhalb des Curiepunktes für den geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich sein soll /60/. Die Autoren gehen von folgendem Ausdruck für die freie Energie aus:

$$F(\omega, \underline{M}(\underline{r})) = F(\omega) + F(\underline{M}(\underline{r})) + F_{ww} \quad (3.9)$$

ω ist die Volumenausdehnung relativ zum Grundzustand, $\underline{M} = \underline{M}(\underline{r})$ beschreibt die Spindichte als Funktion des Ortes und F_{ww} enthält die Kopplung zwischen dem mechanischen und dem magnetischen Anteil.

Der Erwartungswert der Volumenausdehnung $\langle \omega \rangle$ läßt sich in die gewöhnliche thermische Ausdehnung ω_{nm} und in den Magnetovolumeneffekt ω_m zerlegen:

$$\langle \omega \rangle = \omega_{nm} + \omega_m \quad (3.10)$$

ω_m ist in schwach ferromagnetischen Metallen proportional zu η^{-1} , wobei für η gilt:

$$\eta(T) = \frac{\langle M_{loc}^2(T) \rangle}{M_0^2} \quad (3.11)$$

M_0 ist das Gesamtmoment pro Atom bei $T=0K$ und M_{loc} ist die lokale Amplitude der Spindichte multipliziert mit dem Atomvolumen. Moriya und Usami wenden diesen für schwache Ferromagnete geltenden Zusammenhang auch auf das Fe-Ni Invarsystem an, wobei die Temperaturabhängigkeit von M_{loc}^2 aus der allgemeinen Spinfluktuationstheorie berechnet werden muß /61/.

Die Anomalie des Ausdehnungskoeffizienten resultiert nur aus der Kompensation der normalen thermischen Ausdehnung ω_{nm} durch einen negativen Wert für ω_m . Das Vorzeichen von ω_m wird dabei durch $\eta(T)$ und somit durch die Amplitude der longitudinalen Spinfluktuationen bestimmt (Abb.27).

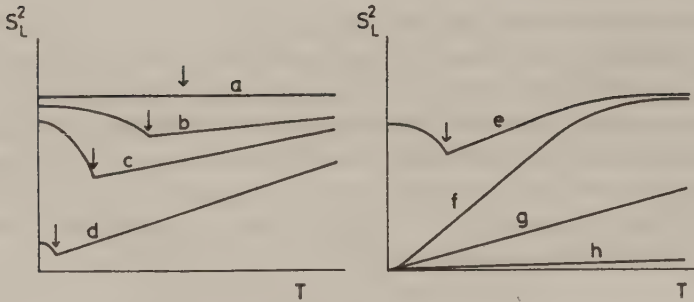


Abb.27 Temperaturabhängigkeit der Amplitude der lokalen Spinfluktuationen S_L^2 für verschiedene Systeme /62/ (Fall c charakterisiert ein Invarsystem.)

In Abb.28 ist dieses Verhalten speziell für das Eisen-Nickel Invar dargestellt, wobei $\eta(T_c)$ das Verhältnis des lokalen Momentes M_{loc}^2 bei der Curietemperatur zum Sättigungsmoment M_0^2 bei $T=0K$ ist.

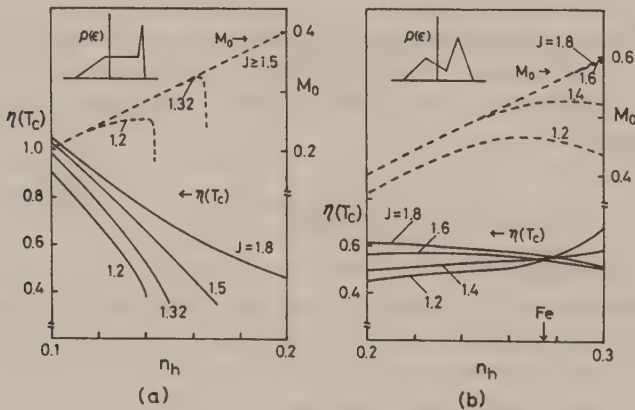


Abb.28 $\eta(T_c)$ und das Sättigungsmoment M_0 (gestrichelte Linie; in Einheiten der maximalen Magnetisierung für ein halbgefülltes Band) als Funktion des besetzten Anteils von Löchern n_h entsprechend der eingezeichneten d-Bandstruktur für (a) fcc und (b) bcc Gitter (J ist die intraatomare Austauschwechselwirkung in Einheiten der halben Bandbreite.) /60/

Zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten wurde damit auch die Druckabhängigkeit der Curietemperatur berechnet /63/, allerdings sind in beiden Fällen die quantitativen Ergebnisse noch nicht zufriedenstellend /64/.

3.6. Theorie des Invars von Williams et al. /42/

Mit dem Weiss'schen Modell (Kap.3.2) können die meisten In-vareffekte gut beschrieben werden, allerdings ist der von Weiss geforderte Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und Atomvolumen (Tab.2) äußerst willkürlich, da es sich um eine lokale Theorie handelt /38/. Dieses Problem wurde von Williams et al. gelöst, indem sie mit Hilfe von LSDA Band-strukturrechnungen gezeigt haben, daß im Invarbereich gleichzeitig zwei verschiedene Zustände stabil sind, die qualitativ über die von Weiss gewünschten Eigenschaften verfügen (Abb.29). Es sind dies ein ferromagnetischer Zustand mit großem Gittervolumen und ein nichtmagnetischer Zustand mit kleinem Gittervolumen. Das Abweichen der Sättigungsmomente von der Slater-Pauling Kurve mit zunehmender Eisenkonzentration wird dagegen genauso wie im einfachen Bandbild mit Hilfe des Stoner-Kriteriums beschrieben.

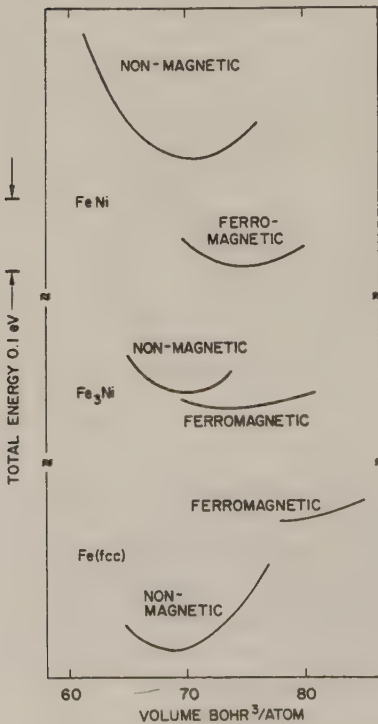


Abb.29

Volumenabhängigkeit der berechneten Gesamtenergie für Fe₃Ni, FeNi und Fe (Nichtmagnetisch bedeutet Pauli-Paramagnetismus.)

Die gleichzeitige Stabilität dieser beiden Zustände beruht darauf, daß die nichtmagnetische Phase durch den Wert der Zustandsdichte an der Fermikante bestimmt wird, die ferromagnetische Spinpolarisation dagegen durch den Mittelwert der Zustandsdichte über den Bereich der Bandaufspaltung (Abb.30).

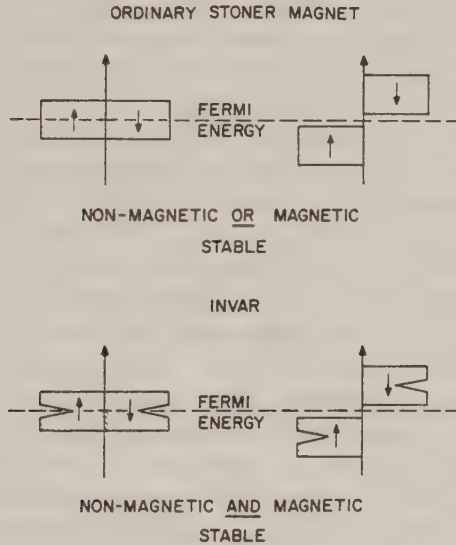


Abb.30 Ursache des Invarverhaltens ist das Zusammenfallen der Fermikante mit einem Minimum der Zustandsdichte. Ihr Wert sollte nur wenig kleiner als der kritische Stonerparameter sein /42/.

3.7 Diskussion unserer Meßergebnisse für den Invarbereich

In diesem Abschnitt wird ein wichtiges Ergebnis unserer Messungen aus Kap.5 bezüglich des Invarbereiches vorweggenommen und im Zusammenhang mit den soeben vorgestellten Invartheorien diskutiert:

Es zeigt sich, was im Rahmen dieser Modelle unverständlich ist, daß das magnetische Moment oberhalb von T_c keine Anomalien gegenüber den Momenten anderer 3d-Legierungen aufweist (Abb.63).

Es genügt nun, die Diskussion auf eine dieser Theorien zu beschränken, da allen das gleiche Prinzip zugrundeliegt. So beruhen die Invar-effekte entweder auf einer anomalen Änderung der magnetischen Momente (Moriya, Wohlfarth) oder auf der thermischen Anregung eines Zustandes, der über andere Eigenschaften verfügt als der Grundzustand (Weiss, Williams). Da dies unterhalb der Curietemperatur geschieht, sollte sich im paramagnetischen Bereich ein von Nichtinvarlegierungen abweichendes Verhalten ergeben. Eine Ausnahme bildet die auf latentem Antiferromagnetismus beruhende Modellvorstellung von Kondorsky. Hier können die Konsequenzen auf den paramagnetischen Bereich nicht ohne weiteres abgeschätzt werden. Für die anderen Theorien wird am Beispiel des Spinfluktuationsmodells (Kap.3.5) aufgezeigt, warum es zu den angedeuteten Schwierigkeiten kommt. Der entscheidende Punkt in dieser Theorie ist die Kopplung der Amplitude der lokalen Spinfluktuationen S_L^2 mit dem Gitterparameter in dem freien Energiefunktional (Gl.3.9). Durch eine außergewöhnlich starke Abnahme von S_L^2 in dem für Invarphänomene bedeutsamen Temperaturbereich kann somit unter anderem der Magnetovolumeneffekt erklärt werden. Das hat dann allerdings zur Folge, daß das lokale magnetische Moment oberhalb von T_c für Invarsysteme kleiner sein sollte als bei den unmittelbar benachbarten Legierungszusammensetzungen. Genau dieser Sachverhalt spiegelt sich nicht in unseren Meßergebnissen wider (Abb.63). Nun könnte man vermuten, daß in dem Temperaturbereich zwischen T_c (240°C) und 1100°C (dem Anfangspunkt unserer Messungen) das magnetische Moment wieder normal wird. Das dem nicht so ist läßt sich zeigen, indem man Messungen von Matsui und Chika-

zumi /65/ hinzunimmt, die von T_c bis 700°C die Suszeptibilität im Fe-Ni Invarbereich gemessen haben. Am oberen Ende ihrer Meßkurven, d.h. ab etwa 550°C , deutet sich allmählich Curie-Weiss Verhalten an und durch die eigenen Resultate wird diese Vermutung bestätigt. Normiert man die Meßpunkte aus der zitierten Arbeit auf unsere, dann ergeben sich die gleichen magnetischen Momente (Abb.31).

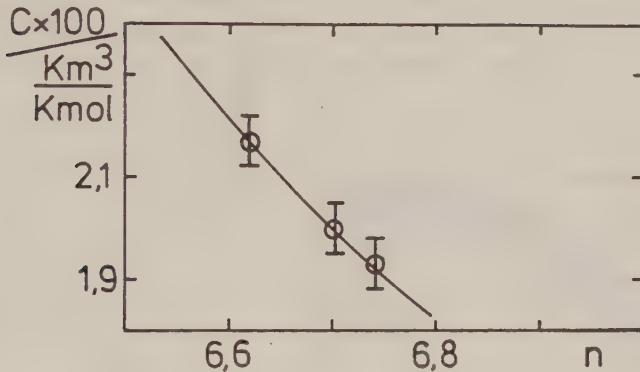


Abb.31 Aus den Meßkurven von Matsui und Chikazumi (o) berechnete Curiekonstanten als Funktion von n , normiert auf die eigenen Meßergebnisse (—)

Zusammen mit Neutronenstreuexperimenten von Collins et al. /17/, die zeigen, daß das Eisenmoment des Fe-Ni Invars im Temperaturbereich von T_c bis $2T_c$ einen temperaturunabhängigen Wert von etwa $1,4\mu_B$ hat, kann folglich auf ein konstantes magnetisches Moment im gesamten paramagnetischen Bereich geschlossen werden.

Das Wohlfarth'sche Modell führt auf ein ähnliches Problem, da hier der Übergang zu schwachem Ferromagnetismus eine anomal große Suszeptibilität erwarten läßt, aber weder die paramagnetische Curietemperatur noch die Curiekonstante deuten auf ein derartiges Verhalten hin (Abb.66 und 62).

Entsprechend resultiert aus dem Zweiniveaumodell für Invarlegierungen ein besonders kleines paramagnetisches Moment, weil hier die Invareffekte durch thermische Anregung eines energie-

tisch höher liegenden low spin Zustandes beschrieben werden. Wenn dieser Zustand mit zunehmender Temperatur verschwinden würde, dann wäre es ohne weiteres verständlich, daß die Fe-Ni Invarlegierungen oberhalb des Curiepunktes sich magnetisch normal verhalten. Einen derartigen Mechanismus liefern neuere Arbeiten von Moruzzi et al. /66/ bezüglich des γ -Eisens. Für ihre Rechnungen benutzten sie die sogenannte "fixed spin method" /67/. Dabei werden das Volumen und das magnetische Moment eines Atoms als Parameter vorgegeben um damit dann die Energie des Systems zu bestimmen. Auf diese Weise wurden die Konturen der Energieflächen von Fe (Abb.32), Co und Ni berechnet.

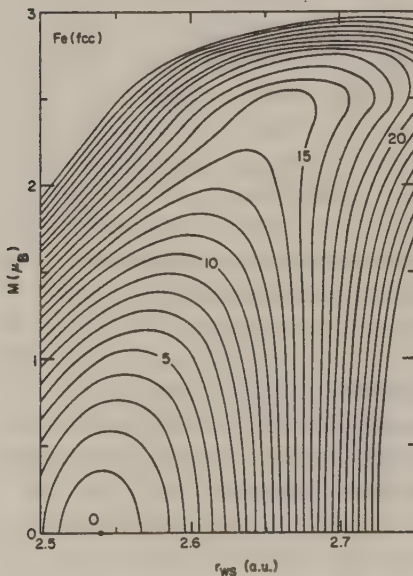


Abb.32

Die Gesamtenergie von fcc Eisen in 1-mRy Schritten als Funktion der Magnetisierung und des Wigner-Seitz Radius (Umrechnung des Gitterparameters a in Wigner-Seitz Radius r_{ws} : $a = (16\pi/3)^{1/3} r_{ws}$)

Der Gleichgewichtszustand befindet sich bei $r_{ws} = 2,5$ a.u. mit der Magnetisierung $M=0$. Eine genauere Analyse dieses Plotts zeigt zusätzlich einen low spin und einen high spin Zustand bei größeren Abständen (Abb.33).

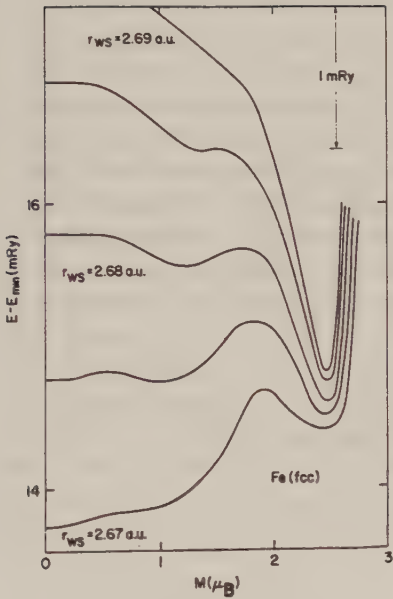


Abb.33

Die Gesamtenergie als Funktion des magnetischen Momentes für fcc Eisen bei verschiedenen Gitterabständen (Es existieren ein nichtmagnetischer, ein low spin- und ein high spin-Zustand.)

Diese Arbeiten sind zwar für $T=0K$ gerechnet worden, da aber steigende Temperaturen einen zunehmenden Gitterabstand zur Folge haben, kann man qualitativ die Temperatur indirekt über den Wigner-Seitz Radius als Parameter in die Energiedarstellungen der Abb.33 einführen. Das setzt natürlich voraus, daß diese Konturplots durch die Thermodynamik nur unwesentlich verändert werden. Damit läßt sich der Magnetovolumeneffekt durch thermische Anregung des low spin Zustandes beschreiben /38/ (dies ist der gleiche Mechanismus wie in dem Modell von Weiss). Das entscheidende Ergebnis in Bezug auf die eigenen Resultate ist nun das Verschwinden der magnetischen Mehrphasigkeit mit zunehmendem Gitterabstand (d.h. steigender Temperatur). Bei höheren Temperaturen sollte somit das magnetische Verhalten des Fe-Ni Invars keine Anomalien mehr zeigen. Bei diesen Betrachtungen muß zusätzlich die Annahme gemacht werden, daß sich die Energieplots von fcc Eisen in Eisen-Nickel Legierungen bezüglich der hier diskutierten Eigenschaften nur wenig ändern.

4. Experimentelle Grundlagen

4.1. Probenpräparation

Zur Probenherstellung benutzten wir Ausgangsmaterialien mit einem Reinheitsgehalt von 4N9. Die Massen der jeweiligen Legierungskomponenten wurden mit der Präzisionswaage H10Tw von Mettler bis auf 10^{-4} g genau ausgemessen. Anschließend erfolgte das Zusammenschmelzen zu einer Legierung in einem Lichtbogenofen unter 250 mbar Argonatmosphäre (Abb.34).

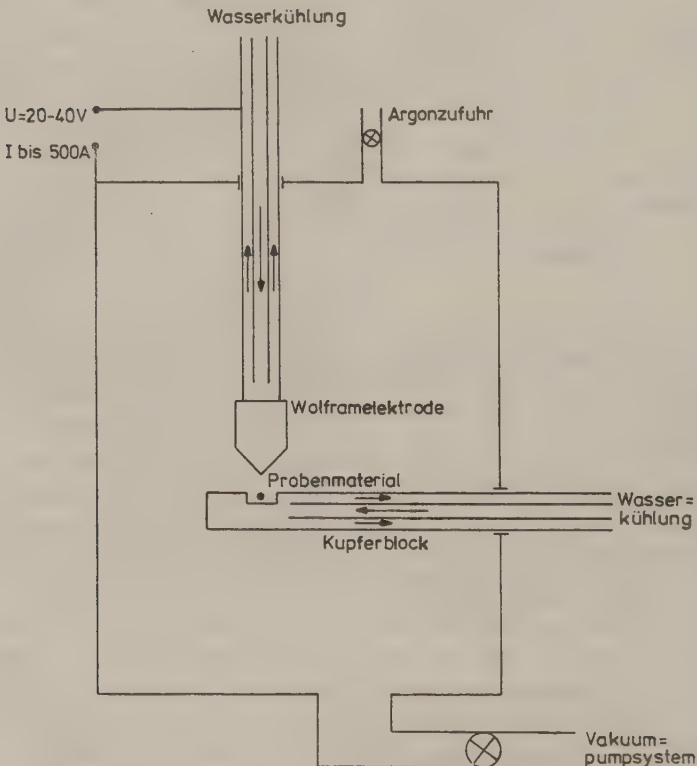


Abb.34 Prinzipskizze des Lichtbogenofens

Die so hergestellten Proben hatten eine annähernd ellipsoidenförmige Gestalt. Um sie in die für die Tiegel benötigte zylinderförmige Geometrie zu bringen, wurden sie in eine Kupferkokille entsprechender Form umgeschmolzen. Die genauen Abmessungen (Durchmesser: 5mm, Länge: 10mm) wurden auf der Drehbank hergestellt.

Mit einem Raster-Elektronenmikroskop wurden einige charakteristische Proben von Dr. G. Daub und Dr. H. Homburg sowohl vor als auch nach den Suszeptibilitätsmessungen auf Reinheit und Genauigkeit der Zusammensetzung untersucht. Dabei zeigte sich, daß weder durch den Herstellungsprozess noch durch die nachfolgenden Messungen bei hohen Temperaturen irgendwelche Verunreinigungen in die Legierungen gelangten. Die Abweichungen von der gewünschten Zusammensetzung sind kleiner als 1%.

Die Tiegel müssen bis zu hohen Temperaturen sowohl gasdicht als auch chemisch widerstandsfähig gegenüber der Probenschmelze sein. Sie bestehen deshalb aus einem Innentiegel aus Al_2O_3 bzw. ZrO_2 mit eingeschliffenem Deckel und einem Außentiegel aus Molybdän (Abb.35).

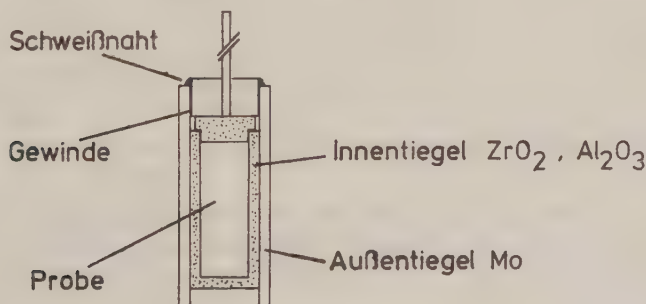


Abb.35 Tiegelsystem mit Molybdänaußentiegel und Keramikinnentiegel

Diese Keramiken gehören zu den wenigen Materialien, die nicht von den chemisch aggressiven 3d-Schmelzen angegriffen werden. Der im Elektronenstrahllofen (Abb.36) verschweißte Mo-Tiegel stellt die Gas- und Dampfdichtigkeit sicher.

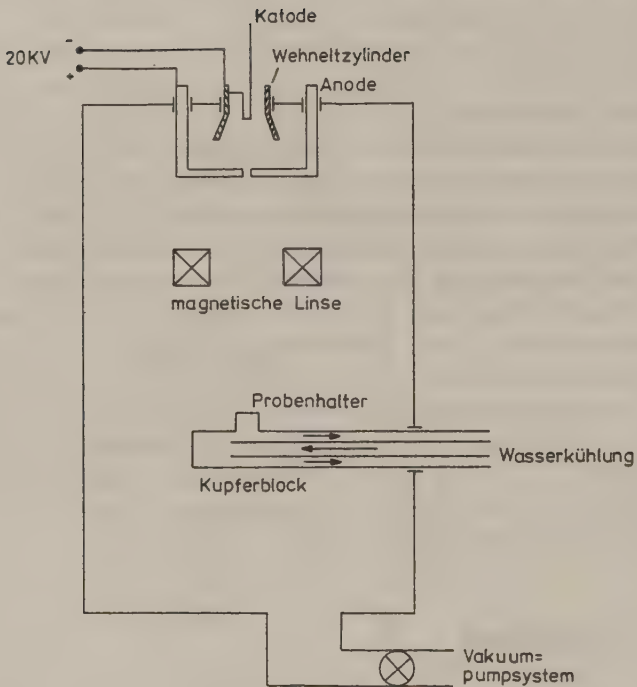


Abb.36 . Prinzipskizze des Elektronenstrahllofens

Um sicherzustellen, daß während der Messungen keine Schmelze austritt, wurden die Tiegel in einem bis auf 10^{-6} mbar evakuierten Glaskolben im HF-Generator bei knapp 2000K für eine halbe Stunde geheizt.

4.2. Beschreibung der Meßapparatur

Die Suszeptibilitätsmessungen sollten bis zu wesentlich höheren Temperaturen als bisher ausgedehnt werden, so daß ein spezielles Magnetometer entwickelt wurde. Da die Suszeptibilität der Fe-Ni Legierungen mit zunehmender Temperatur sehr schnell abnimmt, muß eine hohe Meßempfindlichkeit erreicht werden, das bedeutet den Einsatz möglichst großer Probenmassen und einer empfindlichen Elektronik. Durch thermische Ausdehnung bedingte Störeffekte konnten durch eine entsprechende Konstruktion der Sensorspulen vermieden werden. Durch die Entwicklung eines aufwendigen Tiegelsystems (Abb.35) wurde das Leergewicht der Probenhalterung lästig vergrößert. Da die Probenvibrationsmagnetometer (PVM) die besten Voraussetzungen zur Optimierung dieser Anforderungen bieten, wurde eine solche Apparatur entwickelt und aufgebaut (Abb.37).

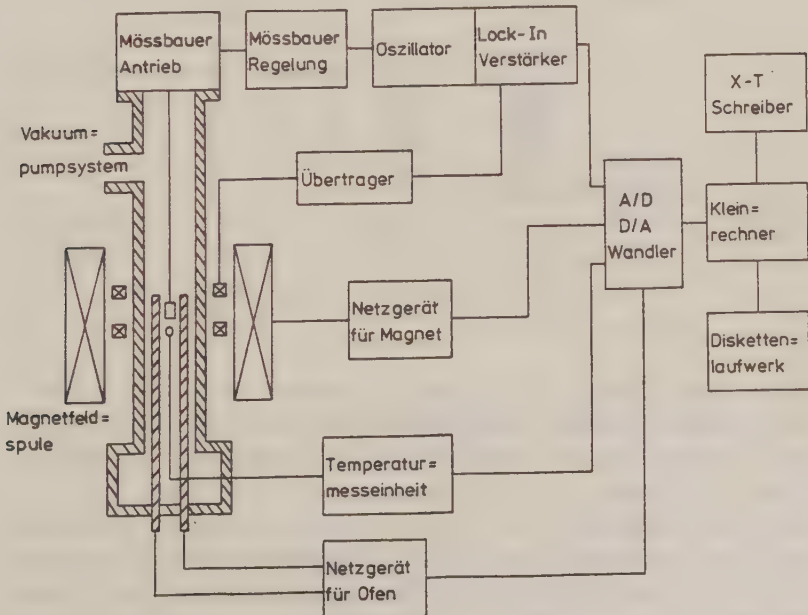


Abb.37 Schematischer Aufbau des PVM

Das Prinzip der Meßmethode beruht auf der sinusförmigen Bewegung der Probe relativ zu einer in der Nähe befindlichen Sensorspule, in der die magnetischen Flußänderungen eine Wechselspannung induzieren.

Für periodische Bewegungen haben sich die für Mößbaueranwendungen konstruierten sogenannten Mößbauerantriebe besonders bewährt (Abb.38).

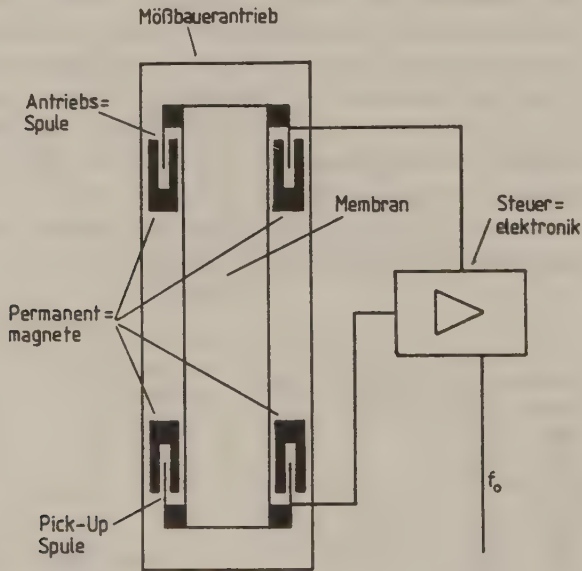


Abb.38 Prinzipieller Aufbau eines Mößbauerantriebes mit Regelungselektronik

An den Enden einer zylinderförmigen Membran sind zwei äquivalente Spulen befestigt, die jeweils in den ringförmigen Spalt eines starken Dauermagneten eintauchen. Die eine wird von einem Funktionsgenerator angesteuert und dient somit als Antriebsspule während in der anderen eine Spannung induziert wird, die ein genaues Abbild der Membranbewegung darstellt. Durch Differenzbildung mit der Steuerspannung wird eine Korrekturspannung gebildet, die über einen Rückkopplungszweig den Klirrfaktor der Membranschwingung minimiert (Oszillationsfrequenz: 15s^{-1}).

Mit der Membran ist über ein Hohlrohr aus Molybdän der Probenhalter und damit auch die Probe verbunden. Molybdän ist insofern geeignet, weil es über einen weiten Temperaturbereich eine nahezu konstante magnetische Suszeptibilität hat (Abb.43).

4.2.1. Signalspannungsmessung

Symmetrisch zum Probenort befindet sich ein in Antiserie geschaltetes Spulenpaar (Abb.39).

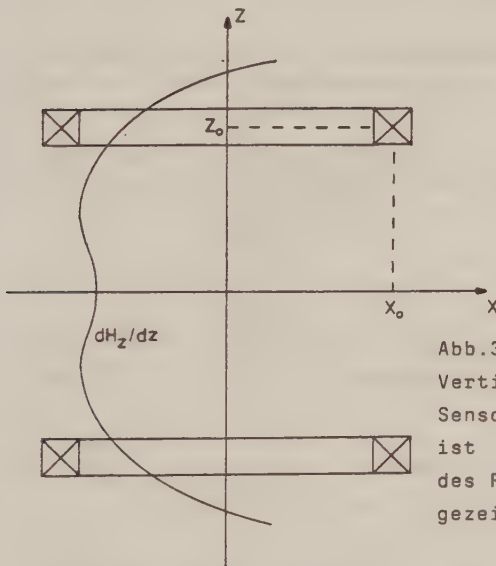


Abb.39

Vertikaler Schnitt durch das Sensorspulen system (Zusätzlich ist der qualitative Verlauf des Feldgradienten dH_z/dz eingezeichnet.)

Diese Geometrie genügt bei sorgfältiger Dimensionierung und Justierung folgenden Anforderungen:

1. Die Empfindlichkeit ist über einen hinreichend großen Volumenbereich konstant, so daß Lageänderungen der Probe durch thermische Ausdehnung keinen Einfluß haben.

2. Von außen eingestrahlte Störungen werden durch die anti-serielle Verdrahtung der beiden Meßspulen stark gedämpft.

Die Amplitude U der induzierten Signalspannung ist proportional zu folgenden Parametern:

Änderung des Feldgradienten in z -Richtung $d(H_z)/dz$

Vibrationsfrequenz f

Amplitude der Vibrationsschwingung A

$$U \sim A f \frac{dH_z}{dz} \quad (4.1)$$

Weitere Einzelheiten der Spulengeometrie werden in dem Buch von H. Zijlstra ausführlich diskutiert /68/.

Zur Signalspannungsmessung wurde ein spezieller Lock-In Verstärker von Ithaco (Modell 393) eingesetzt, der nach dem Doppelsuperprinzip arbeitet (Abb.40).

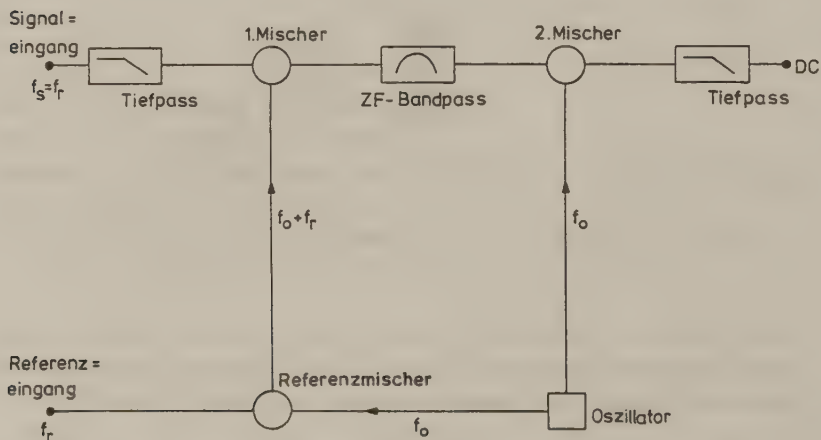


Abb.40 Vereinfachtes Blockschaltbild des Lock-In Verstärkers

dieser im homogenen Bereich der Heizzone angebracht ist. Da Thermoelement und oszillierende Probe nur strahlungsgekoppelt sind, ist die Temperaturmessung nur bei höheren Temperaturen über etwa 1000K möglich und dann auch nur, wenn mit kleiner Heizrate gefahren wird (Tab.3). Andernfalls befinden sich beide nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die maximal erreichbaren Temperaturen werden durch die Schmelzpunkte der Keramikziegel begrenzt und liegen bei 2300K für Al_2O_3 und 2890K für ZrO_2 .

Die Temperaturwerte werden über ein Linearisierungsmodul gleichzeitig mit den Signalspannungswerten vom Rechner auf Diskette gespeichert.

Temperaturbereich/K	Heizrate/ K/Min
1000-1400	1
1400-1600	2
>1600	3

Tab.3 Typische Heizraten in verschiedenen Temperaturbereichen

4.2.3. Aufbau der Magnetfeldspule

Das äußere Magnetfeld wird von einer sogenannten Tsai-Coil erzeugt, die vom CNRS in Grenoble zur Verfügung gestellt wurde. Sie besteht aus einer wassergekühlten Feldspule, mit vier übereinander angeordneten und in Reihe geschalteten Einzelspulen (Abb.42).

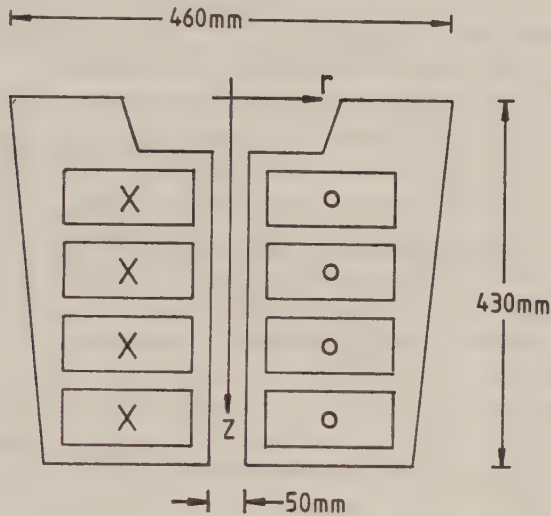


Abb.42 Längsschnitt durch die Magnetfeldspule

Alle hier durchgeführten Messungen erfolgten bei einer Feldstärke von 0,1T, mit einem Strom von etwa 67A, der von einem hochgeglätteten Gleichstrom Netzteil HP 6260B geliefert wurde. Die maximal erreichbare Feldstärke beträgt 3T bei einem Strom von 2000A, der von der Hochstromanlage des Hauses zur Verfügung gestellt werden kann. Durch den ungeglätteten Gleichstrom wurden jedoch starke Störspannungen in den Sensorspulen induziert, so daß genaue Suszeptibilitätsmessungen an unseren paramagnetischen Proben nicht möglich waren. Der Homogenitätsbereich des Magneten (Welligkeit: $\approx 1\%$) umfaßt ein zylinderförmiges Volumen mit einer Länge von 30mm und einem Durchmesser von 10mm.

4.2.4. Eichung des PVM

Die Signaleichung des PVM wurde anhand des paramagnetischen Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Die dazugehörigen Suszeptibilitätswerte wurden dem Landolt-Börnstein entnommen /69/. Die Eichung muß von Zeit zu Zeit wiederholt werden, da die Sensorspulen durch ihre räumliche Nähe zum leitungswassergekühlten Ofenrohr einen jahreszeitlich bedingten Temperaturgang aufweisen. Entsprechend ist ihre Empfindlichkeitscharakteristik kleinen Schwankungen unterworfen.

Das eigentliche Probensignal erhält man durch die Korrektur für die Anteile von Probenstab, Innentiegel und Außentiegel. Dabei muß auch die Temperaturabhängigkeit des Molybdänsignals für den Außentiegel berücksichtigt werden (Abb.43).

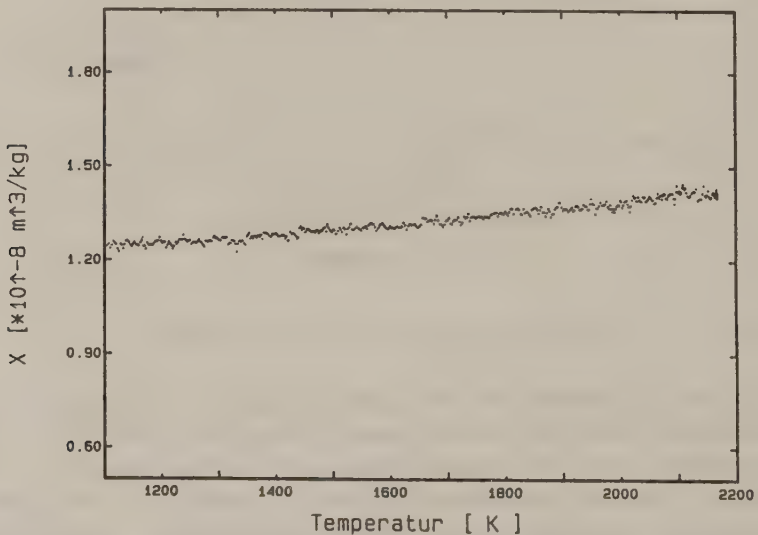


Abb.43 Suszeptibilitätsmessung des Molybdäns

Für den Probenstab ist dies nicht notwendig, weil er nicht in die eigentliche Heizzone hineinragt. Die diamagnetischen Signale von den Keramiktiegeln können ebenfalls wegen ihres ge-

ringen Beitrages /70/ als konstant angenommen werden. In Tab.4 sind die wichtigsten Daten der Parasalz-Eichprobe (1) und der Mo-Eichprobe (2) zusammengestellt.

Proben- nummer	Probenmasse/g	Mo-Tiegelmasse/g
1	0,8540	10,0664
2	-----	15,4850

Tab.4 Daten der verwendeten Eichproben

4.2.5. Meßgenauigkeit des PVM

In Kap.5 wird gefunden, daß die inverse Suszeptibilität der meisten in dieser Arbeit gemessenen Systeme bis zu hohen Temperaturen ein lineares Verhalten zeigt, so daß zwei Parameter und zwar die Steigung (Curiekonstante C) und der Schnittpunkt mit der Abszisse (paramagnetische Curietemperatur Θ) zur Charakterisierung genutzt werden. Die Streuung der Meßpunkte führt dabei zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Kurvenparameter, wobei die Auswirkungen beim Eisen in der γ -Phase am Größten sind, weil hier die Steigung der $1/\chi$ Kurve sehr klein ist (Abb.48). Es ergibt sich eine Meßgenauigkeit von 1,5% für die Curiekonstante und von 2,5% für Θ . Bei den anderen Proben liegt der Fehler für beide Größen typischerweise unter 1%.

Um die Reproduzierbarkeit der Meßwerte beurteilen zu können, wurden immer wieder, verteilt über einen Zeitraum von mehreren Monaten, Messungen an verschiedenen Eisenproben durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb.44-46 einzeln gezeigt und in Abb.47 zusammengestellt werden. Die Zahlen in den Bildunterschriften kennzeichnen die Probennummer, unter der in Kap.5 genaue Angaben zu den verwendeten Proben zu finden sind.

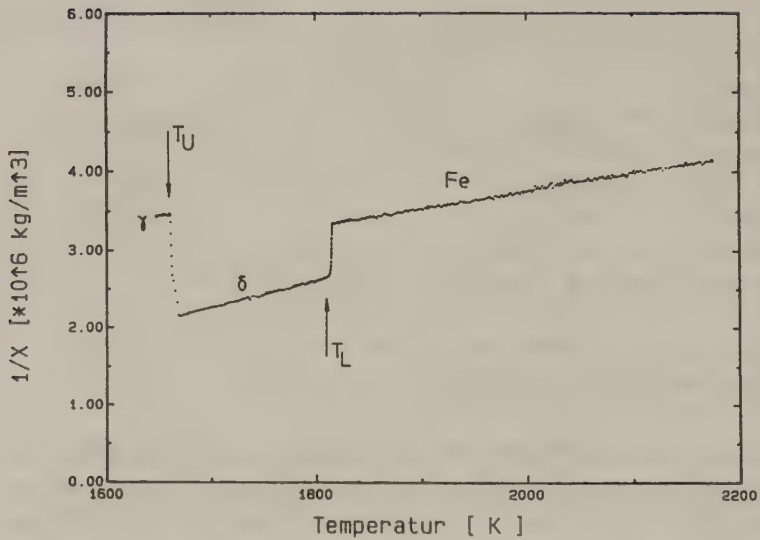


Abb.44 $1/X$ über T von reinem Eisen (Pr.Nr.4)

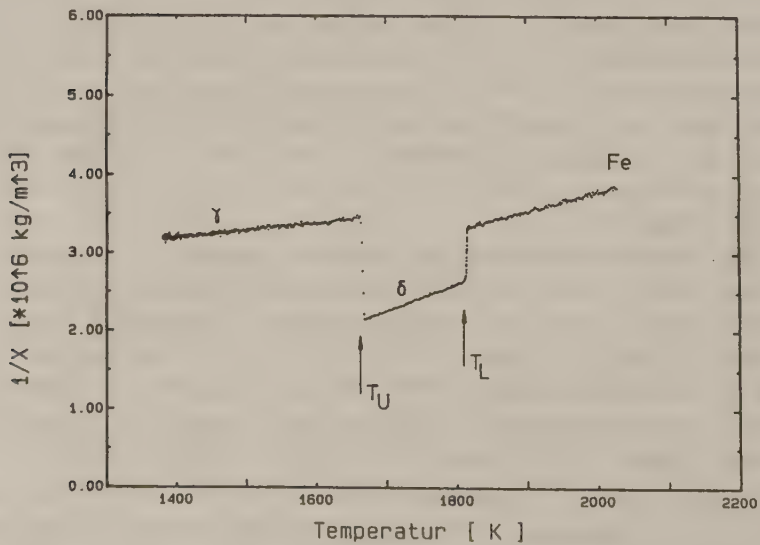


Abb.45 $1/X$ über T von reinem Eisen (Pr.Nr.4)

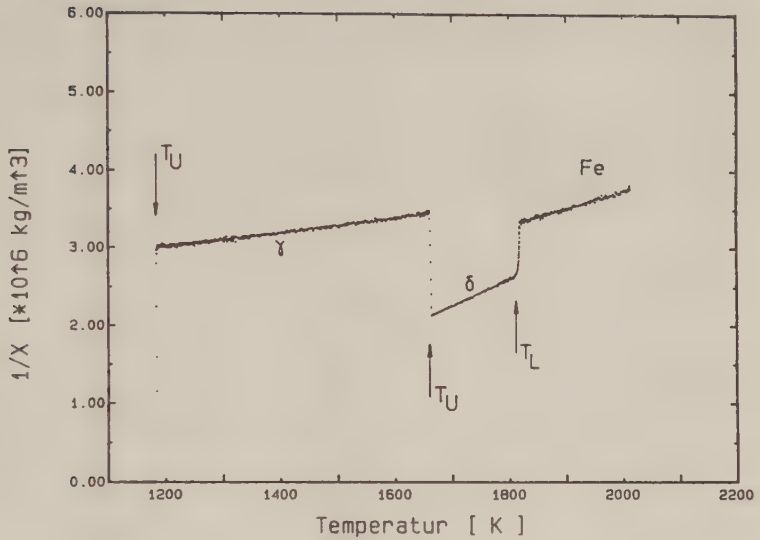


Abb.46 $1/\chi$ über T von reinem Eisen (Pr.Nr.18)

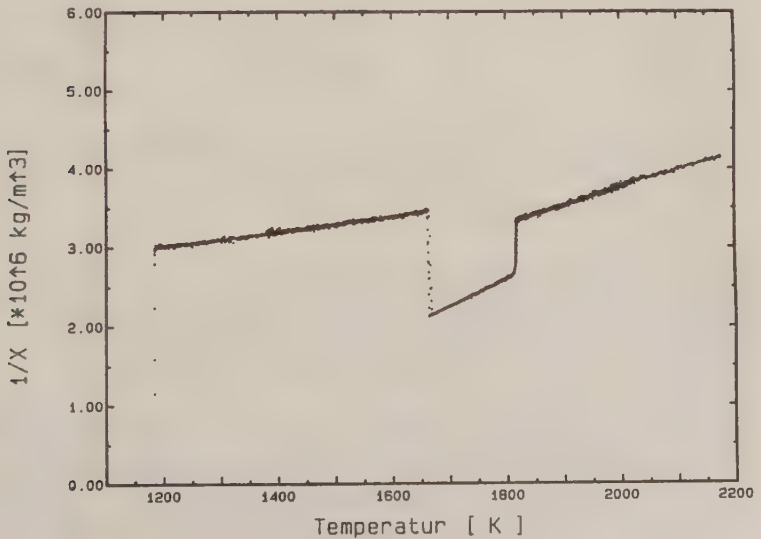


Abb.47 Darstellung der drei Messungen in einem Diagramm

Die aus diesen Messungen hergeleiteten Curiekonstanten und paramagnetischen Curietemperaturen sind in Tab.5 zusammengestellt.

	Proben= nummer	C*100/ Km ³ /Kmol	Θ/K
γ-Eisen	18	5,93	-2000
	--	----	----
	4	6,02	-2090
δ-Eisen	18	1,62	1050
	4	1,58	1050
	4	1,60	1060
Schmelze	18	2,44	365
	4	2,49	320
	4	2,31	437
Mittelwerte			
γ-Eisen		5,98 ± 0,06	-2045 ± 64
δ-Eisen		1,60 ± 0,02	1053 ± 6
Schmelze		2,41 ± 0,09	374 ± 59

Tab.5 Parameter der 1/χ Kurven aus Abb.44-46 zusammen mit den Mittelwerten und den entsprechenden Standardabweichungen

Die Streuung der Meßgrößen zueinander ist in der Schmelze offensichtlich am Größten, liegt aber für die Curiekonstante C insgesamt noch unter 10%. Es ist daher sinnvoll, dafür eine Genauigkeit von ±5% anzunehmen. Da zur Auswertung von C die paramagnetischen Momente P_{eff} bzw. die Anzahl der magnetischen Ladungsträger P_c aufgetragen werden, liegt deren Fehler wegen $P_{\text{eff}}^2 \sim C$ unter ±3%. Bei dieser großzügigen Bemessung des Fehlerbalkens wurde mit berücksichtigt, daß bei Proben mit schwächeren Meßsignalen der Fehler gegenüber den Eisenmessungen etwas ansteigt.

Die Reproduzierbarkeit der paramagnetischen Curietemperaturen liegt bei etwa $\pm 60\text{K}$, wobei der relative Fehler in der Schmelze größer ist als im festen Zustand.

Um genaue Aussagen über die absolute Meßgenauigkeit machen zu können, sind in Tab.6 die Ergebnisse der bisherigen Suszeptibilitätsmessungen an reinem Eisen aufgelistet. Wie man sieht, liegen unsere Ergebnisse innerhalb der Standardabweichung von den Mittelwerten.

	$C \cdot 100 /$ $\text{Km}^3 / \text{Kmol}$	θ / K
γ -Eisen		
Preuss /71/	4,0	-667
Sucksmith /72/	8,21	-2880
Nakagawa T >1420K /73/	6,07	-1860
Barnier /74/	7,85	-2750
Urbain T >1470K /75/	5,57	-1600
δ -Eisen		
Sucksmith	1,52	1110
Nakagawa	1,72	1043
Urbain	1,71	1043
Schmelze		
Nakagawa	2,43	440
Urbain	2,95	170
Mittelwerte		
γ -Eisen	$6,34 \pm 1,73$	-1950 ± 905
δ -Eisen	$1,65 \pm 0,11$	1065 ± 39
Schmelze	$2,69 \pm 0,37$	305 ± 191

Tab.6 Literaturwerte zu Suszeptibilitätsmessungen an reinem Eisen und die daraus gemittelten Werte mit der jeweiligen Standardabweichung

Weiterhin dienten die Eisenmessungen auch zur Eichung des Thermoelementes. Dazu wurden die Phasenübergangstemperaturen $\alpha \rightarrow \gamma$ (906°C), $\gamma \rightarrow \delta$ (1390°C) und $\delta \rightarrow$ Schmelze (1535°C) benutzt, da hier scharfe Sprünge in der Suszeptibilität beobachtet werden. Es ergab sich im Temperaturbereich von 900°C-1600°C

eine Genauigkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$, die wir auch für den darüberliegenden Temperaturbereich angenommen haben.

Erwähnenswert bleibt noch, daß in der Literatur für die Fe γ -Phase recht unterschiedliche Angaben über das Curie-Weiss Verhalten gemacht werden. Urbain und Nakagawa finden für den ganzen Temperaturbereich der γ -Phase einen gekrümmten Verlauf der $1/\chi$ Kurve. Im Gegensatz hierzu ist von Preuss, Sucksmith und Barnier eine Curie-Weiss Gerade gemessen worden.

Unsere Messungen liefern auf den ersten Blick durchaus eine Curie-Weiss Gesetzmäßigkeit, wenn man ganz genau hinsieht könnte man aber auch eine leichte Krümmung in Abb.48 erkennen.

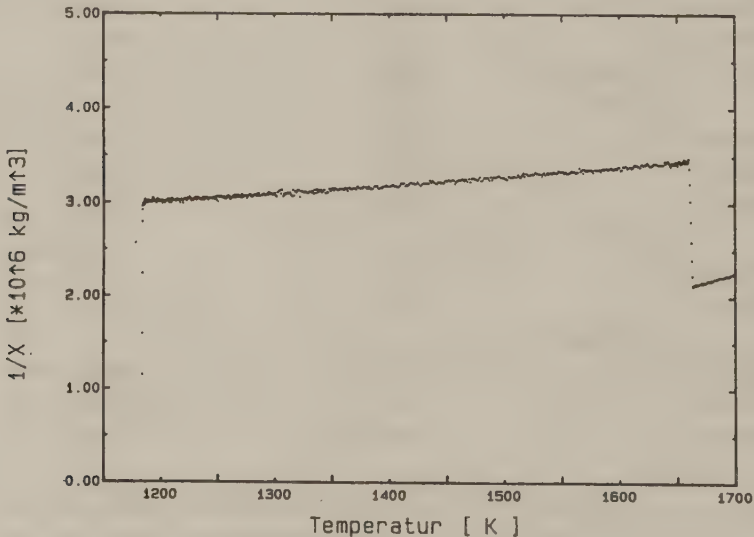


Abb.48 $1/\chi$ als Funktion der Temperatur, gemessen in der γ -Phase von reinem Eisen (Pr.Nr.18)

5. Unsere Meßergebnisse

Es wurden reines Eisen und Nickel sowie 14 binäre Legierungen aus dem Fe-Co-Ni System gemessen (Tab.7), die auch in den Phasendiagrammen (Abb.1-4) vermerkt sind.

Proben= nummer	Zusammen= setzung	-----Masse/g-----		
		Probe	Innentiegel	Außentiegel
4	Fe	1,2359	1,9691/ZrO ₂	10,2936
5	Fe50Ni50	1,4000	1,9875/ZrO ₂	10,1784
6	Co50Ni50	1,4610	1,4317/Al ₂ O ₃	10,4218
7	Fe50Co50	1,4174	2,0278/ZrO ₂	10,1213
8	Fe30Co70	1,4274	1,9934/ZrO ₂	10,2168
9	Fe65Ni35	1,3300	1,5200/Al ₂ O ₃	10,7929
10	Fe97Ni03	1,3237	2,0232/ZrO ₂	10,0430
11	Fe75Ni25	1,4009	1,5387/Al ₂ O ₃	10,2189
12	Fe90Ni10	1,3171	1,9514/ZrO ₂	10,4928
13	Fe90Co10	1,3057	2,0035/ZrO ₂	10,2613
14	Co80Ni20	1,1212	1,7091/ZrO ₂	10,5589
15	Fe25Ni75	1,4111	1,4933/Al ₂ O ₃	10,0329
17	Ni	1,5040	1,4461/Al ₂ O ₃	9,0975
18	Fe	1,2816	2,0729/ZrO ₂	9,7516
20	Fe30Ni70	1,3167	1,4669/Al ₂ O ₃	9,8734
21	Fe68Ni32	1,2109	1,5406/Al ₂ O ₃	9,8609
22	Co20Ni80	1,4018	1,5451/Al ₂ O ₃	10,3100

Tab.7 Gemessene Proben einschließlich der Massen für Innen- und Außentiegel

Um das Curie-Weiss Verhalten beurteilen zu können, wird in den folgenden Abb.49-61 die inverse Suszeptibilität $1/\chi$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Phasenumwandlungstemperaturen T_U und Liquidustemperaturen T_L wurden ebenfalls eingetragen. Außerdem sind die Systeme mit jeweils gleicher mittlerer 3d-Elektronenzahl/Atom gemeinsam dargestellt.

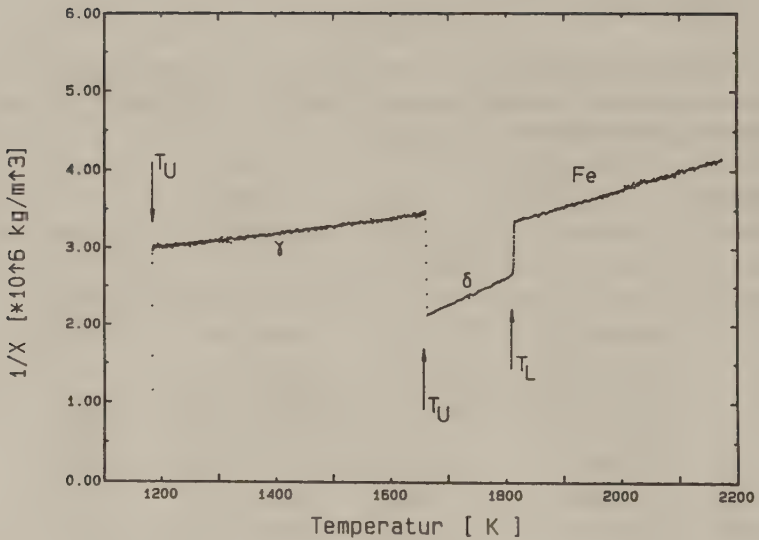


Abb.49 $1/\chi$ über T von Fe, zusammengesetzt aus zwei Messungen (Abb.44 und 46) ($n=6$)

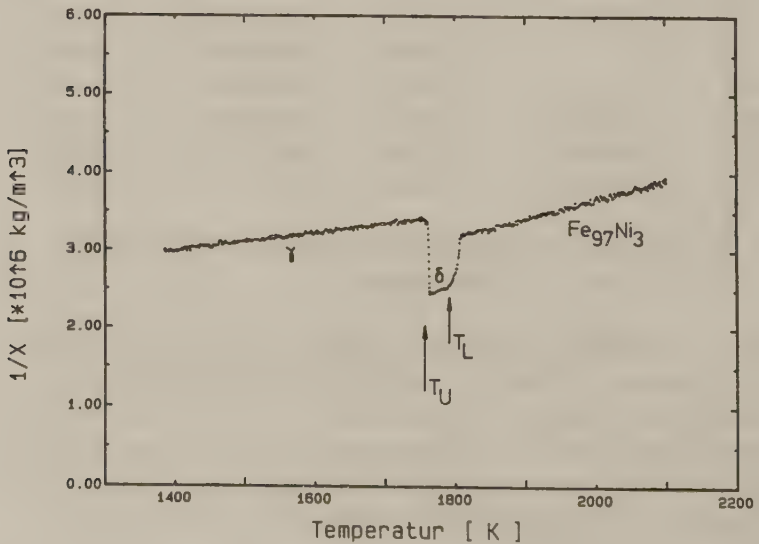


Abb.50 $1/\chi$ über T von $\text{Fe}_{97}\text{Ni}_3$ ($n=6,06$)

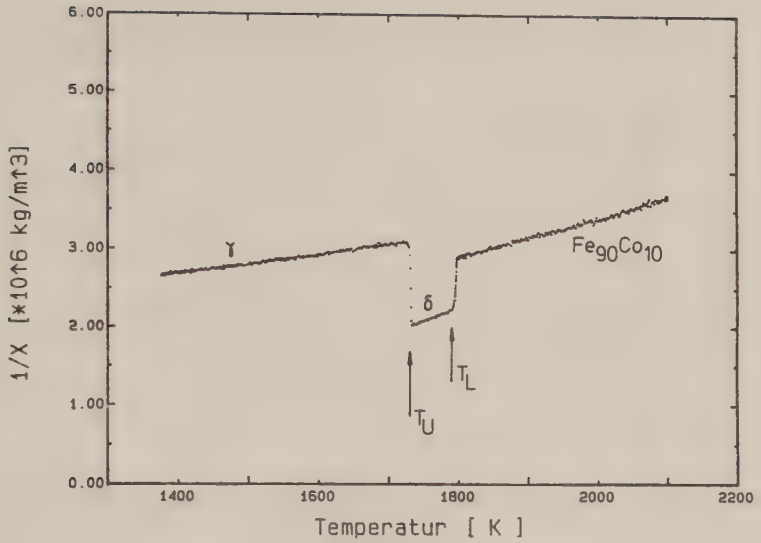


Abb.51 $1/X$ über T von $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$ ($n=6,1$)

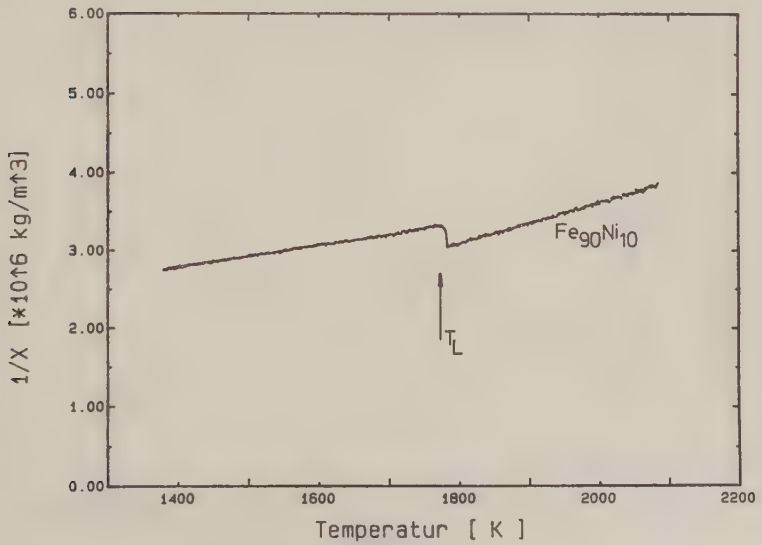


Abb.52 $1/X$ über T von $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ ($n=6,2$)

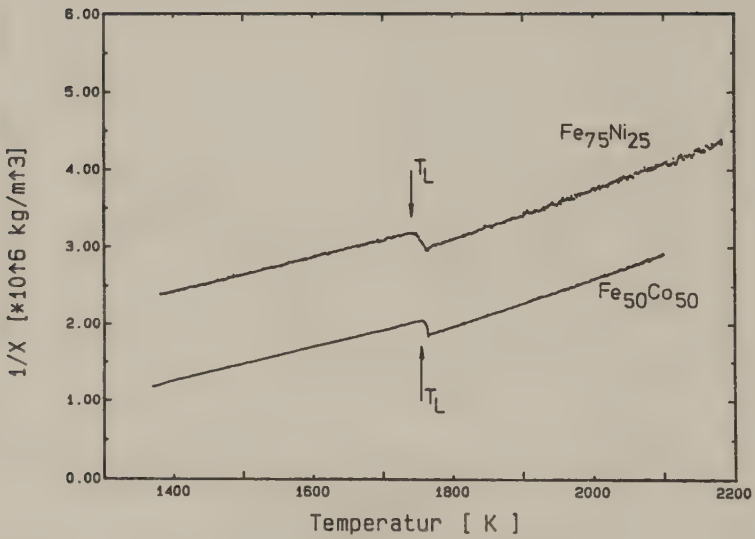


Abb.53 $1/X$ über T von $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ($n=6,5$)

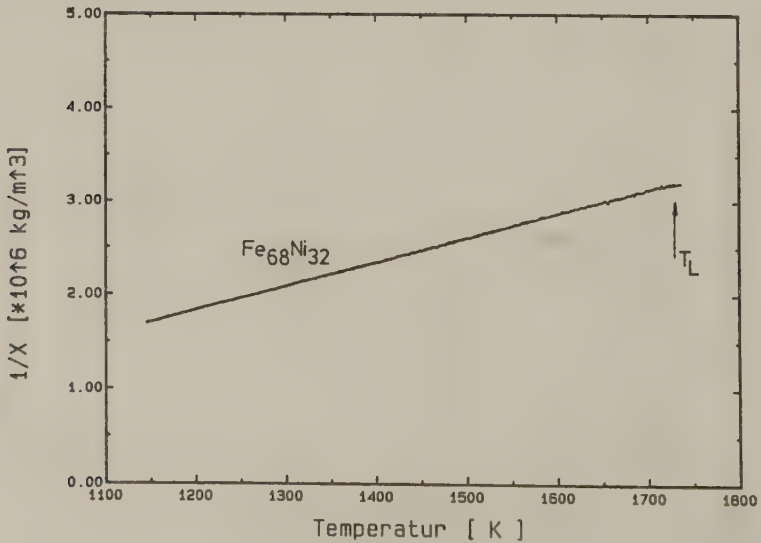


Abb.54 $1/X$ über T von $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_{32}$ ($n=6,64$)

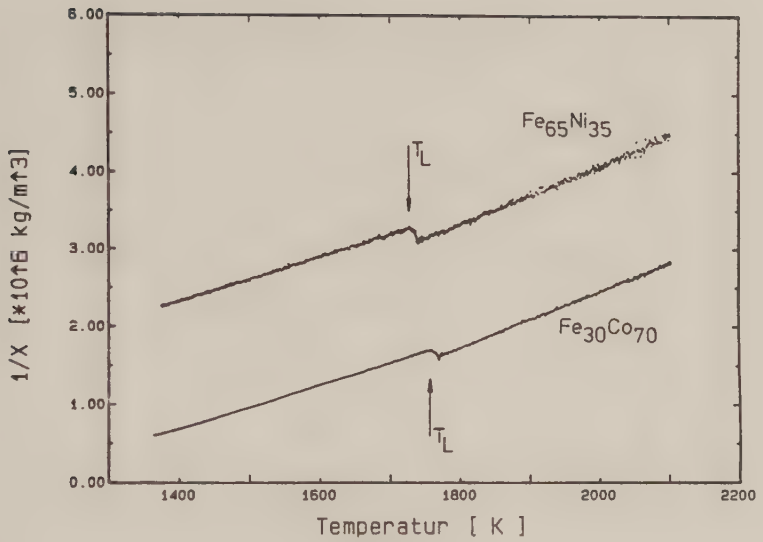


Abb.55 $1/X$ über T von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ ($n=6,7$)

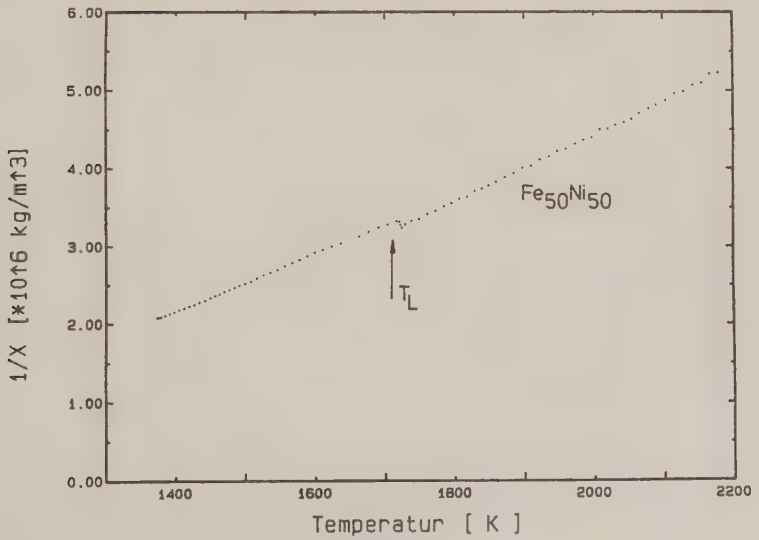


Abb.56 $1/X$ über T von $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ($n=7$)

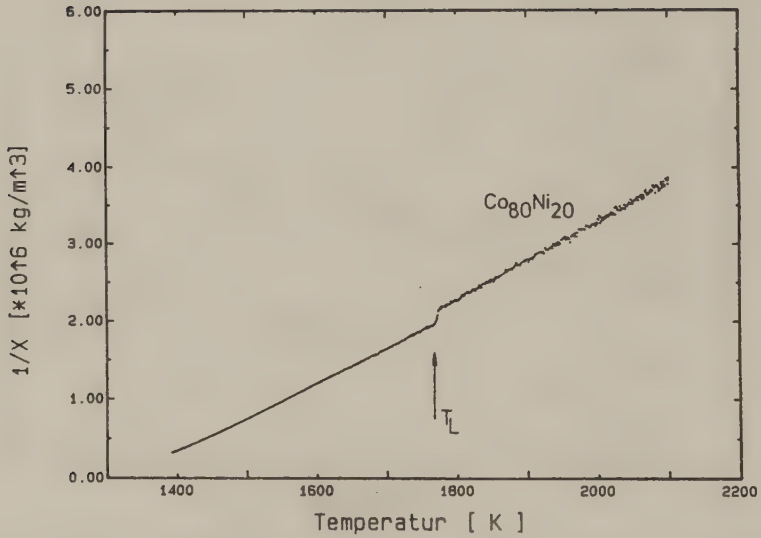


Abb.57 $1/X$ über T von $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ ($n=7,2$)

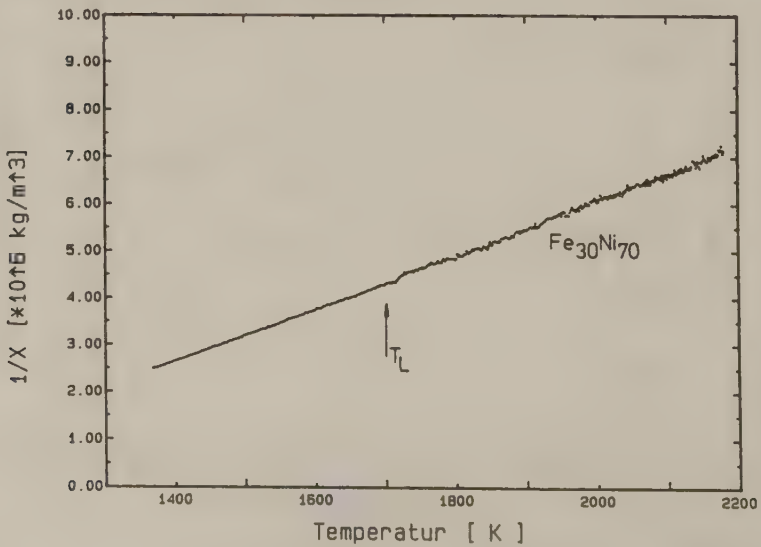


Abb.58 $1/X$ über T von $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$ ($n=7,4$)

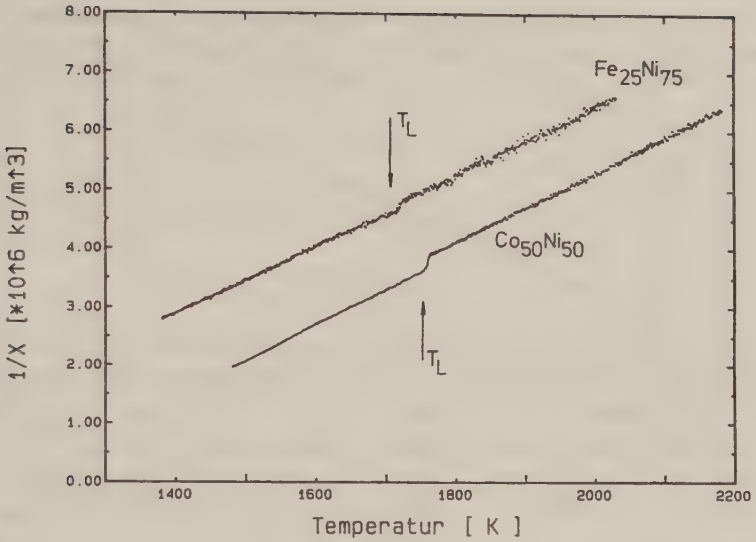


Abb.59 $1/\chi$ über T von $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ und $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ ($n=7,5$)

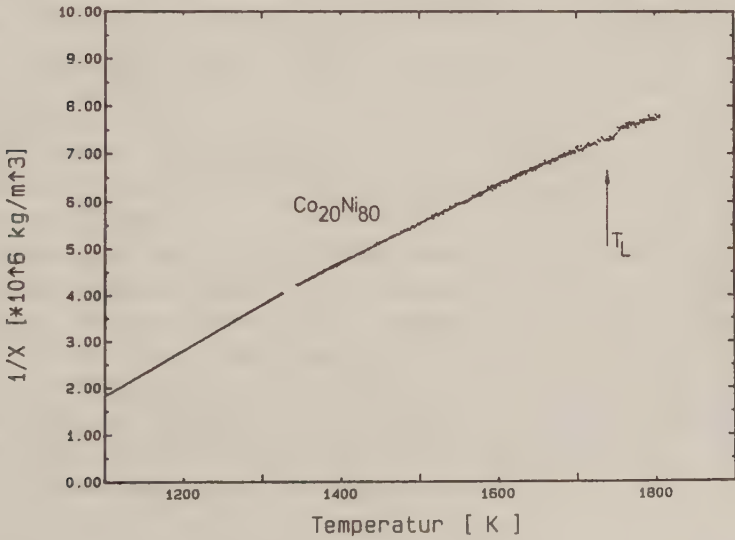


Abb.60 $1/\chi$ über T von $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ ($n=7,8$)

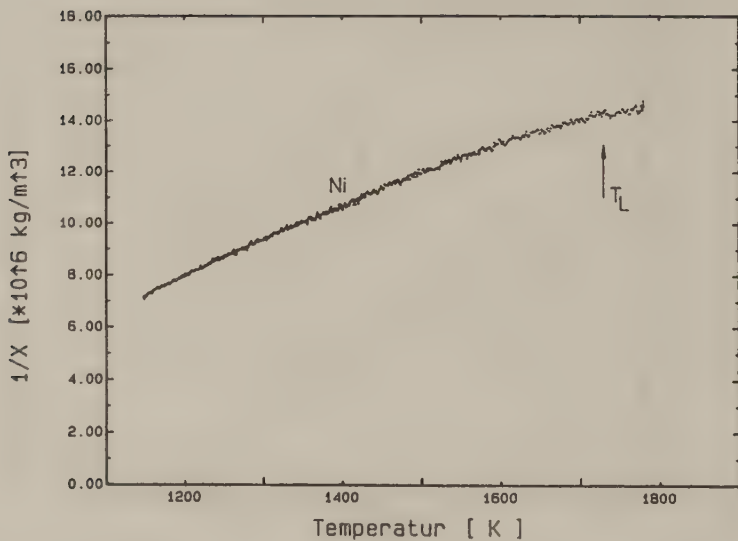


Abb.61 $1/\chi$ über T von Ni ($n=8$)

Wie man den Meßkurven entnehmen kann, folgt die paramagnetische inverse Suszeptibilität sowohl unterhalb als auch oberhalb des Schmelzpunktes sehr genau einem Curie-Weiss Gesetz für Proben in den Konzentrationsbereichen:

$$\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}: 0,25 \leq x \leq 1$$

$$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}: 0,00 \leq x \leq 1$$

$$\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}: 0,50 \leq x \leq 1$$

Dagegen haben Nickel sowie nickelreiche Legierungen mit $n > 7,5$ 3d-Elektronen/Atom unterhalb des Schmelzpunktes eine negativ gekrümmte Kurve (Abb.60 und 61). Oberhalb des Schmelzpunktes ließen sich für diese Systeme aufgrund des schlechten Signal/Rauschabstandes keine Aussagen machen, allerdings deuten Messungen von anderen Autoren auch hier auf Curie-Weiss Verhalten hin /76/.

Wenn man anstelle der chemischen Konzentration die mittlere 3d-Elektronenzahl/Atom ($=n$) als charakterisierenden Parameter benutzt, findet man Curie-Weiss Gesetzmäßigkeiten immer dann, wenn n zwischen 6 und 7,5 liegt, während dagegen bei Systemen mit $n > 7,5$ die inverse Suszeptibilität einen nichtlinearen Verlauf annimmt.

Das Auftragen der Curiekonstanten der Fe-Ni, Fe-Co und Co-Ni Legierungen als Funktion von n liefert einen sehr interessanten Zusammenhang:

Es zeigt sich nämlich, daß dieser Parameter die Curiekonstante einer ferromagnetischen 3d-Legierung eindeutig festlegt (Abb.62) und daß die Wahl der Legierungspartner, mit denen die Zahl der Elektronen eingestellt wird, keine Rolle spielt. Ergänzend wurde die Zahl der magnetischen Ladungsträger P_C nach Gl.2.10 berechnet und in Abb.63 ebenfalls in Abhängigkeit von n dargestellt. Die Werte für reines Kobalt wurden der Dissertation von Müller entnommen /76/.

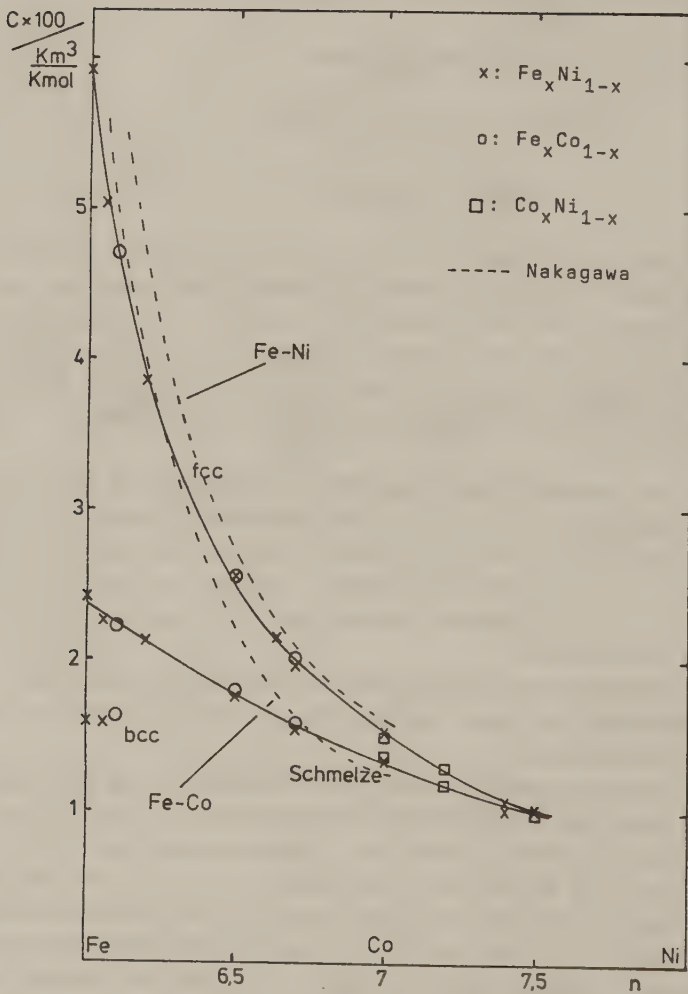


Abb.62 Die Curiekonstante als Funktion von n (zum Vergleich die Ergebnisse von Nakagawa für fcc Fe-Ni und Fe-Co Legierungen /3/73/)

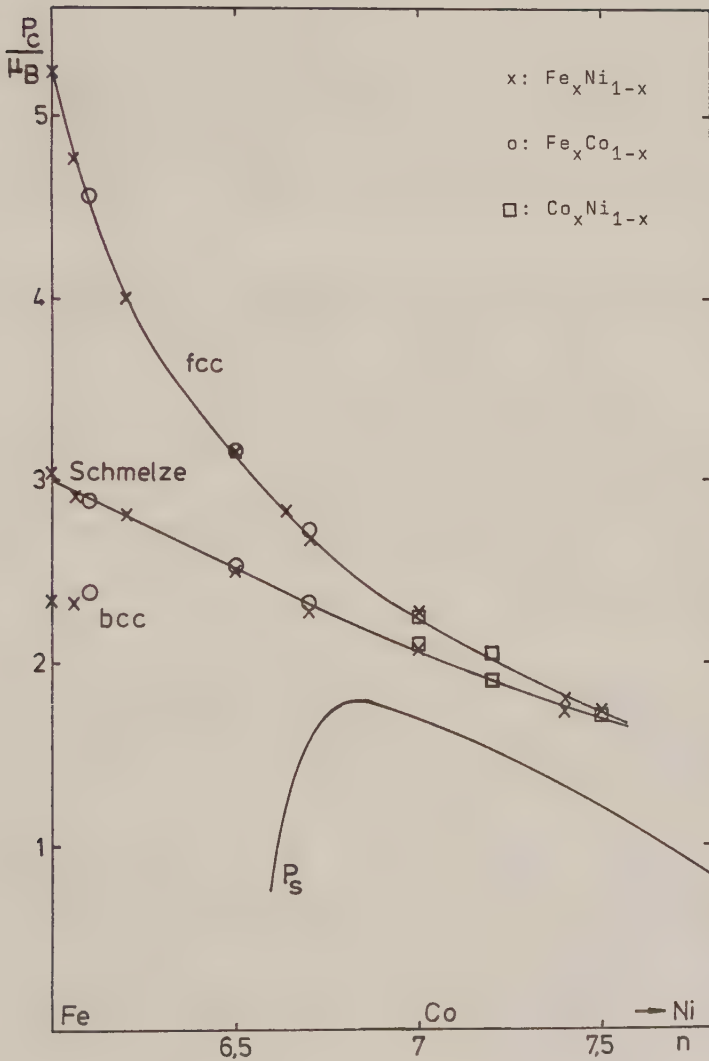


Abb.63 Die paramagnetischen Momente P_C in Bohrschen Magnetonen zusammen mit den Sättigungsmomenten P_S /52/ als Funktion von n

Diesen Kurven sind die folgenden interessanten Aussagen zu entnehmen:

1. Das Problem der anomal großen Momente des fcc-Eisens (mit sechs 3d-Elektronen sind maximal nur $4\mu_B$ erreichbar) und seiner Legierungen scheint keine individuelle Eigenschaft der Fe-Atome zu sein, sondern eine Eigenschaft der 3d-Elektronen für $n=6$, denn auch das reine Kobalt liegt auf der gleichen Kurve.

2. Beim Schmelzen verschwinden die anomal großen Momente und gehen in vernünftige Werte und Konzentrationsabhängigkeiten über.

3. Für Ni-reiche Legierungen mit $n > 7.5$ ändert sich das Moment beim Schmelzen überhaupt nicht (Abb.63) und die inversen Suszeptibilitätskurven der fcc Kristalle werden leicht gekrümmt. Nimmt man den von Müller /76/ an Ni-Schmelzen gemessenen Wert hinzu, so scheint in diesem Bereich das magnetische Moment auch fast nicht mehr von der Konzentration der Ladungsträger abzuhängen (Abb.69).

4. Beim Invar mit $n=6,7$ sind keinerlei Anomalien in den Momenten sowohl im festen wie im flüssigen Zustand zu erkennen, während sich die Sättigungsmagnetisierung bei $T=0K$ dort drastisch mit der Konzentration ändert.

5. Trägt man das Verhältnis P_c/P_s von Fe_xNi_{1-x} Legierungen als Funktion der ferromagnetischen Curietemperatur auf, dann zeigt sich, daß auch diese Legierungen nicht dem lokalen Grenzfall zugeordnet werden können (Abb.64). Für Invarlegierungen ist die Abweichung am Deutlichsten, allerdings ist sie nicht vergleichbar mit der von schwachen Ferromagneten wie z.B. $ZrZn_2$.

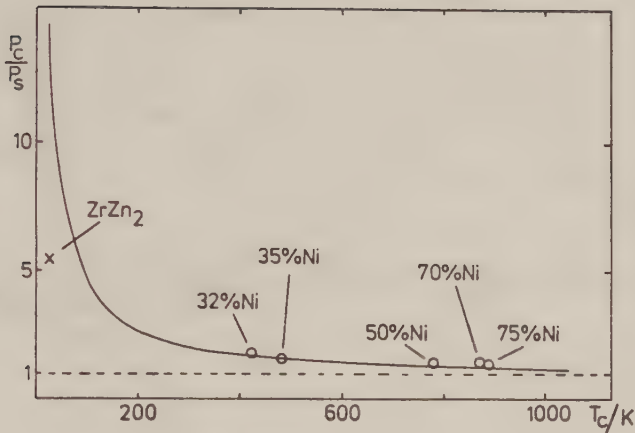


Abb.64 P_c/P_s als Funktion von T_c bei Fe_xNi_{1-x} Legierungen
(— Rhodes-Wohlfarth Plott /28/)

Es erhebt sich auch die Frage, warum dieses grundsätzliche magnetische Verhalten bisher nicht erkannt wurde, obwohl die Suszeptibilität der fcc Phase der hier untersuchten Legierungen bereits mehrfach gemessen wurde /3/71/73/74/. Vor allem Nakagawa hat in den fünfziger Jahren viele 3d-Systeme untersucht. So weichen bei ihm z.B. die Curiekonstanten von $Fe_{50}Ni_{50}$ und Co um etwa 30% voneinander ab, obwohl beide Legierungen gleichviel d-Elektronen pro Atom enthalten. Ein wesentlicher Grund dürfte darin zu sehen sein, daß die Meßgenauigkeit der früheren Arbeiten erheblich geringer war als von den einzelnen Autoren abgeschätzt wurde, worauf auch die großen Schwankungen bei der Messung der Curiekonstanten von fcc Eisen hinweisen (Tab.6).

Die aus unseren Meßkurven entnommenen Änderungen der Suszeptibilität am Schmelzpunkt $\Delta\chi$ sind in Abb.65 als Funktion von n aufgetragen. (Für Fe und Fe-reiche Legierungen, wo die fcc Kristallstruktur nicht bis zum Schmelzpunkt reicht, wird die Suszeptibilität der fcc-Phase entsprechend extrapoliert.)

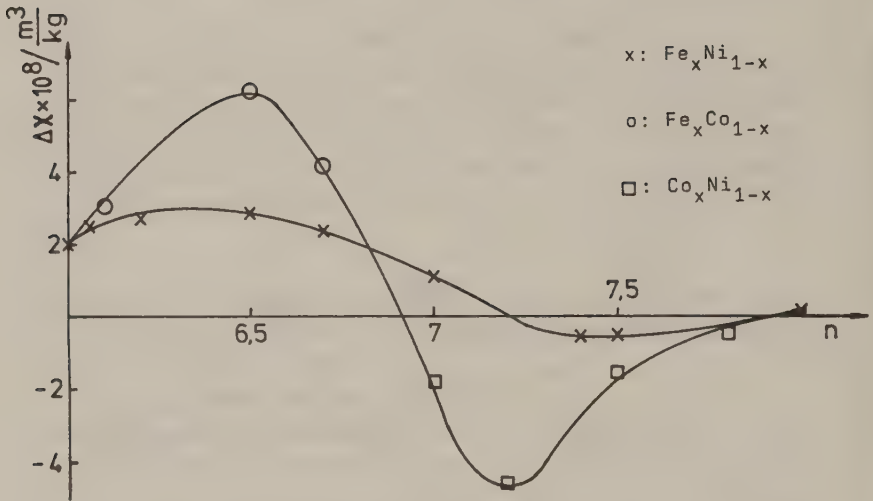


Abb. 65 Änderung der Suszeptibilität am Schmelzpunkt als Funktion von n (Fehler in $\Delta\chi < 0,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$)

Diese Resultate unterscheiden sich besonders auf der nickelreichen Seite von bisherigen Ergebnissen, die von Adachi und Aisaka /77/ zusammengefaßt wurden. Auch der Unterschied im Verlauf der Fe-Ni und Co-Ni Legierungen ist neu, so daß eine Beschreibung des Verhaltens von $\Delta\chi$ im Rahmen des Rigid Band Modells nicht möglich ist.

Die paramagnetischen Curietemperaturen sind in den Abb. 66 und 67 über der mittleren 3d-Elektronenzahl pro Atom aufgetragen und sie haben ebenso wie die Curiekonstanten keine Anomalie im Invarbereich. Unsere Ergebnisse für das Fe-Ni System ähneln qualitativ denen von Nakagawa /3/, wobei dieser allerdings nur positive Θ -Werte als Funktion der Ni-Konzentration aufgetragen hat.

Beachtlich ist, daß die antiferromagnetischen Wechselwirkungen, deren Existenz als eine mögliche Ursache des Invarverhaltens betrachtet wurde (Kap. 2.1), am Schmelzpunkt verschwinden und man auch in Fe-reichen Schmelzen positive Θ -Werte bekommt.

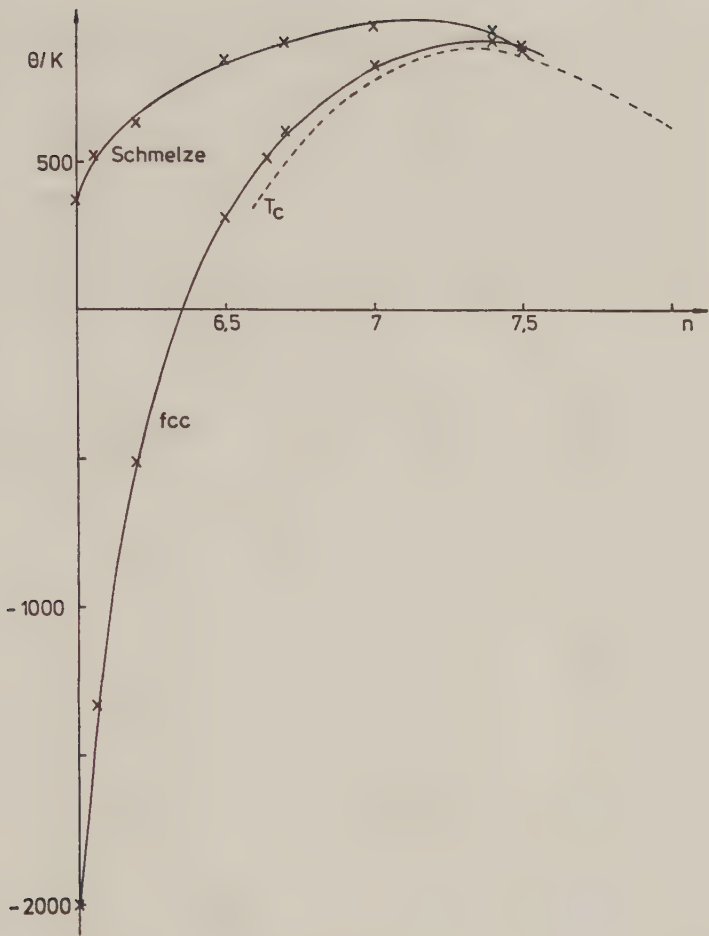


Abb.66 Paramagnetische Curietemperaturen von Fe-Ni Legierungen als Funktion von n (Zum Vergleich die ferromagnetischen Curietemperaturen T_c /52/)

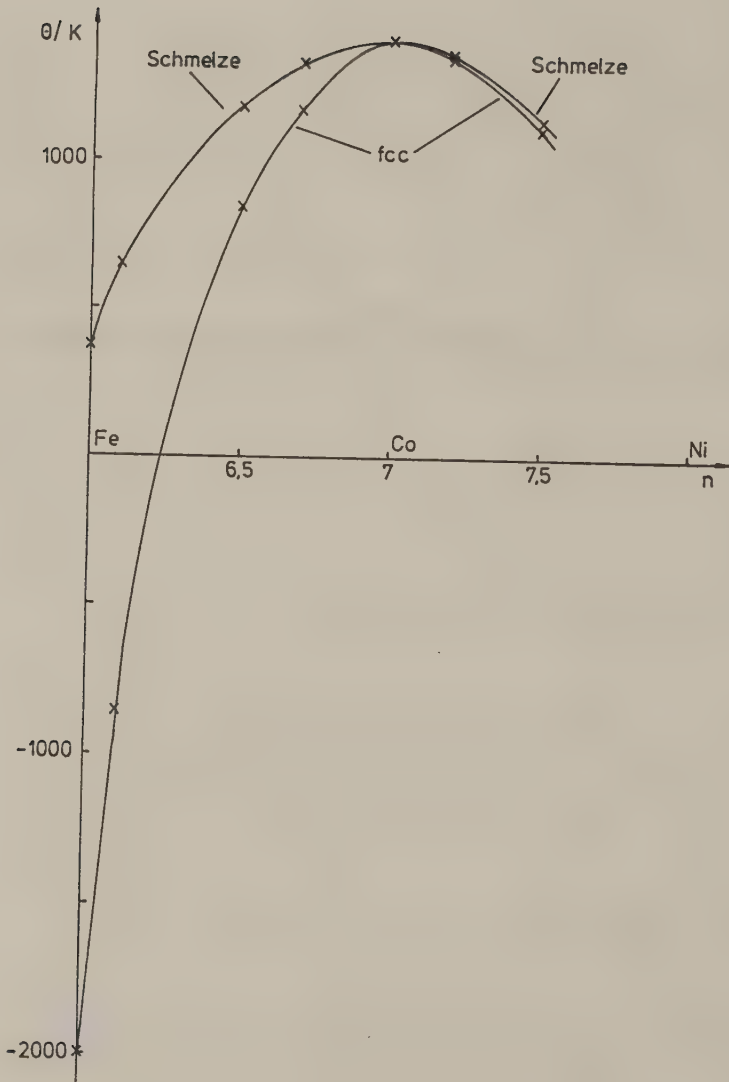


Abb.67 Paramagnetische Curietemperaturen von $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ und $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ als Funktion von n

6. Diskussion der Messungen in der Schmelze

In diesem Abschnitt soll nicht weiter auf die Problematik der hohen Momente in fcc $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ bzw. $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ Legierungen eingegangen werden, obwohl wir hierzu genauere Messungen vorlegen, als bisher verfügbar waren. Einige qualitative Überlegungen im Zusammenhang mit den dazu entwickelten Theorien wurden bereits in Kap.2.4 dargestellt. Dabei wurde das Curie-Weiss Verhalten mit der Existenz lokaler Momente begründet. Durch die Volumenvergrößerung am Schmelzpunkt um etwa 5% (Abb.68) sollte diese Annahme direkt oberhalb des Schmelzpunktes weiterhin erfüllt bleiben.

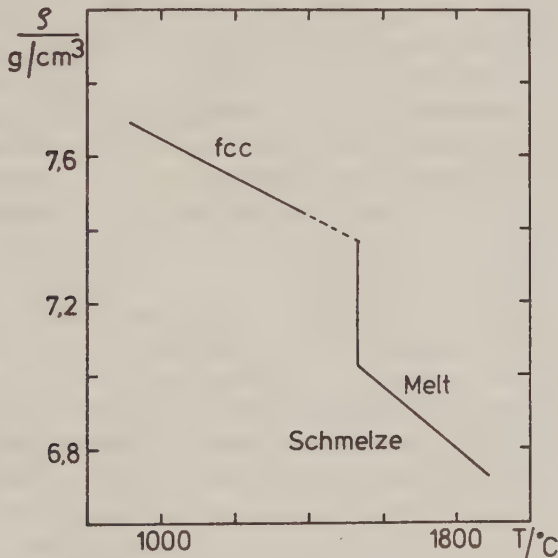


Abb.68 Volumensprung zwischen der bis zum Schmelzpunkt extrapolierten fcc Phase und der Schmelze /70/78/

Trotzdem überrascht zunächst, daß die Suszeptibilitätskurven der Schmelzen selbst bis zu hohen Temperaturen das Curie-Weiss Gesetz gut befolgen. Offenbar spielen Elektron-Phonon Wechselwirkungen und Boltzmann-Anregungen (bei 2000K etwa 0,2eV) keine wesentliche Rolle.

Das magnetische Verhalten oberhalb des Schmelzpunktes unterscheidet sich deutlich von dem in der fcc Phase (Abb.63). Es fehlt vor allem der starke Anstieg des magnetischen Momentes mit zunehmender Eisenkonzentration. Die dabei auftretende große Differenz zwischen den Momenten der fcc Phase und der Schmelze läßt sich mit Hilfe der Überlegungen aus Kap.2.4 einfach beschreiben, wenn man annimmt, daß die Korrelationslänge zwischen den atomaren Momenten beim Schmelzen kleiner wird. Das ist plausibel, da sich der Abstand zwischen den Atomen am Schmelzpunkt wegen des Volumensprunges (Abb.68) vergrößert. (Der Überlappingsgrad von 3d-Wellenfunktionen nimmt dabei mit der 5-ten Potenz des Abstandes ab /79/). Es ist sogar möglich, die gemessenen Werte der mittleren magnetischen Momente ausschließlich durch atomare Momente zu beschreiben. Wenn man außerdem annimmt, daß diese Momente konzentrationsunabhängig sind, dann wird die fast lineare Abhängigkeit des mittleren Momentes von x ohne weiteres verständlich (Für nickelreiche Legierungen gilt diese Annahme wahrscheinlich nicht mehr, wie weiter unten gezeigt werden wird). Das mittlere Moment $\langle m \rangle$ kann deshalb durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$\langle m \rangle = x m_A + (1-x) m_B \quad (6.1)$$

(x ist die Konzentration der Atome A mit dem Moment m_A .)

In Tab.8 sind die Werte für m_A und m_B angegeben, die die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Momenten liefern.

Element	P_c / μ_B
Eisen	$3,0 \pm 0,1$
Kobalt	$2,1 \pm 0,1$
Nickel	$1,2 \pm 0,1$

Tab.8 Aus Abb.63 berechnete magnetische Momente für Fe, Co und Ni

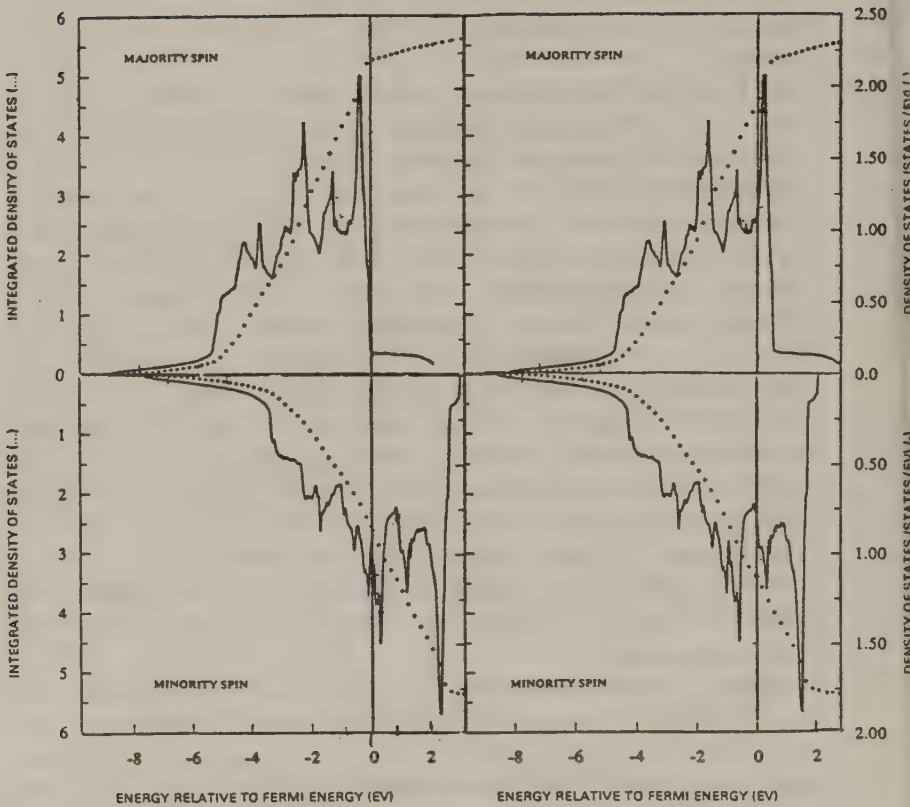
Demnach wächst das atomare Moment beim reinen Eisen von $0,9\mu_B$ in der fcc Phase /25/ auf $3\mu_B$ in der Schmelze an. Die Änder-

ung läßt sich mit der Abhängigkeit der magnetischen Momente vom Gitterparameter begründen, wie dies die Rechnungen von Moruzzi /66/ und Bagayoko /43/ für fcc Eisen bei $T=0K$ gezeigt haben.

Damit befolgt das mittlere atomare Moment in der Schmelze die Annahmen des Rigid Band Modells, wonach die magnetischen Eigenschaften isomorpher Legierungen zwischen nicht zu fern stehenden 3d-Elementen nur durch die Lage der Fermi-Grenze im 3d-Band, also durch die mittlere Zahl der 3d-Elektronen/Atom bestimmt werden (Slater-Pauling Kurve Abb.7). Über die Struktur der 3d-Bänder können allerdings kaum Aussagen gemacht werden. Es wird aus der Messung der Änderung thermischer und elektrischer Eigenschaften am Schmelzpunkt geschlossen, daß gegenüber der fcc Bandstruktur die Spitzen und Täler stark eingeebnet werden /77/. Dabei geht man von der Annahme aus, daß in der Schmelze die Atome dichtest gepackt sind und deshalb fcc ähnlich angeordnet sind. Das im Invarbereich keine magnetische Anomalie in der Schmelze existiert, ist nach den Ausführungen in Kap.3.7 ohne weiteres verständlich.

Es ergibt sich folgende Beschreibung für das magnetische Verhalten der fcc Phase und der Schmelze von Eisen und seinen Legierungen:

Oberhalb von $900^{\circ}C$ befindet sich fcc Eisen im high spin Zustand (Abb.69). (Aus der Dichte für $T > 900^{\circ}C$ in Abb.68 ergibt sich ein Wigner-Seitz Radius von $r_{ws} > 2,69$ atomaren Einheiten. Das entspricht in Abb.33 dem Bereich, wo nur noch der high spin Zustand stabil ist, vorausgesetzt, daß sich die Zuordnung zwischen Gitterkonstante und low- bzw. high spin-Zustand nicht mit der Temperatur ändert.) Man muß allerdings von einem erheblich kleineren Wert als $2,5\mu_B$ ausgehen /80/. Dazu paßt das aus den bereits erwähnten Neutronenstreuexperimenten bestimmte Moment von $0,9\mu_B$. Im fcc Zustand bestimmen dann lokale Bereiche von ferromagnetisch gekoppelten Atomen, sogenannte Spincluster, die Curiekonstante der paramagnetischen Suszeptibilität. Zwischen den Spinclustern existiert aufgrund der negativen Werte von Θ eine antiferromagnetische Kopplung, die beim Schmelzen wegen der Volumenausdehnung verschwindet.



HIGH SPIN

$$M \approx 2.50$$

$$N \uparrow \approx 5.25$$

$$N \downarrow \approx 2.75$$

LOW SPIN

$$M \approx 1.00$$

$$N \uparrow \approx 4.50$$

$$N \downarrow \approx 3.50$$

Abb.69 Die Bandstruktur von fcc Eisen sowohl für den high spin als auch den low spin Zustand /81/

Es bleibt nur noch ein ferromagnetischer Austausch zwischen atomaren Momenten übrig, der auf positive paramagnetische Curietemperaturen führt.

In den $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ Legierungen steigt mit zunehmender Nickelkonzentration Θ stark an und erreicht bei etwa 70At% Ni ein Maximum, wobei die Differenz zu den Θ -Werten der Schmelze sehr klein wird (Abb.66). Gleichzeitig wird das mittlere magnetische Moment des fcc Zustandes gleich dem der Schmelze (Abb.63). Offensichtlich verschwinden hier bereits unterhalb des Schmelzpunktes die ferromagnetischen Korrelationen und mit ihnen auch die antiferromagnetische Wechselwirkung.

Die Konzentrationsunabhängigkeit der Momente gilt jedoch nicht uneingeschränkt. Nimmt man nämlich die neueren Messungen von Müller hinzu /76/, so muß man dem Nickel in der Schmelze Curie-Weiss Verhalten mit einem magnetischen Moment von $1,7\mu_B$ zuordnen. Damit ergibt sich für das mittlere atomare Moment ein deutlich gekrümmter Kurvenverlauf für $n > 7,4$ (Abb.70).

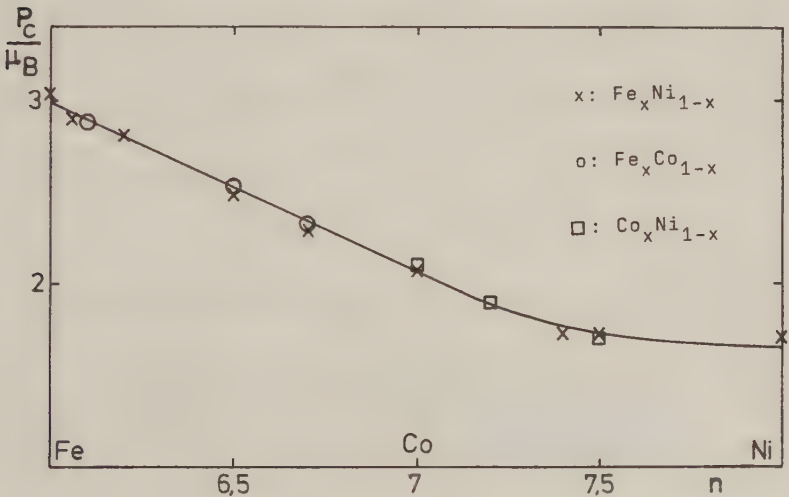


Abb.70 Konzentrationsabhängigkeit des mittleren atomaren Momentes in der Schmelze unter Zuhilfenahme des von Müller gemessenen Nickelmomentes.

Um die Genauigkeit dieser Messungen bezüglich der eigenen Resultate abschätzen zu können, soll erwähnt werden, daß beide Apparaturen für Co fast denselben Wert für das magnetische Moment liefern /82/. Damit ist natürlich die Annahme konzentrationsunabhängiger Atommomente für nickelreiche Legierungen nicht richtig.

Diese Nichtlinearität kann vermutlich damit erklärt werden, daß beim Aufschmelzen die Elektronen beim Nickel stärker lokalisieren als beim Eisen bzw. Kobalt. Darauf deutet auch das relativ hohe Nickelmoment in der Schmelze hin, das dem maximalen Spinmoment eines isolierten Nickelatoms sehr nahe kommt (Abb.71). Die Leitfähigkeitsmessungen von Güntherodt et al. /83/ liefern ebenfalls einen Hinweis in dieser Richtung, da die relative Abnahme der Leitfähigkeit am Schmelzpunkt beim Nickel am Größten ist (Abb.72).

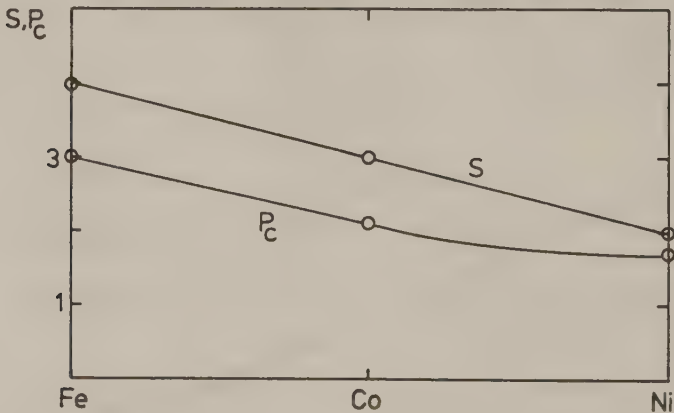


Abb.71 Vergleich zwischen maximal erreichbarem Spin S und der tatsächlich gemessenen Anzahl magnetischer Ladungsträger bei Fe, Co und Ni.

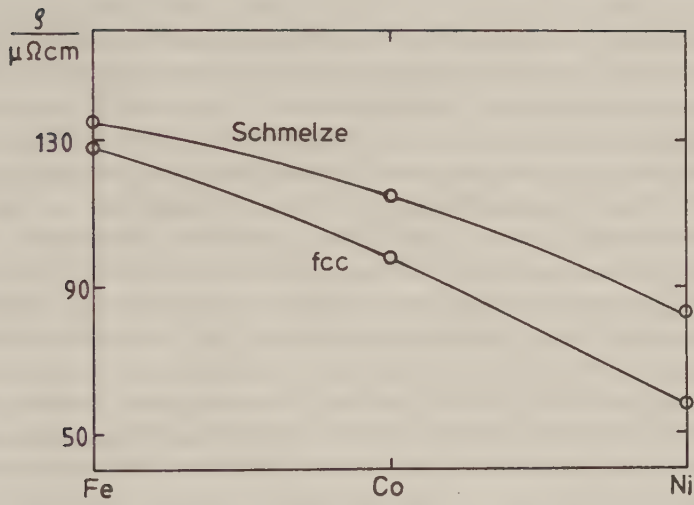


Abb.72 Änderung der Leitfähigkeit am Schmelzpunkt für Fe, Ni und Co /83/

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die paramagnetische Suszeptibilität der ferromagnetischen 3d-Legierungen in der Schmelze bis zu hohen Temperaturen ein Curie-Weiss Gesetz befolgt. Außerdem ist die Curiekonstante im fcc Kristall ebenso wie in der Schmelze bei gegebener mittlerer Elektronenzahl/Atom unabhängig von der Wahl der Legierungspartner.

Durch die Interpretation des Curie-Weiss Verhaltens als Folge temperaturunabhängiger lokaler Momente ergibt sich, daß die magnetischen Momente der Fe-, Co- und Ni Atome einander gleich sind. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kakehashi /35/, der das Curie-Weiss Verhalten der 3d-Systeme ausgehend vom Grenzfall schwacher Ferromagnete herleitet.

Weiteren Aufschluß darüber, welcher der beiden Mechanismen für die Beschreibung der paramagnetischen Suszeptibilität besser geeignet ist, könnte die Messung der Hochfeldsuszeptibilität liefern. Eine andere Möglichkeit könnte sich aus dem Vergleich der Curiekonstanten von 3d-3d (z.B. $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25}$) mit 3d-5d Legierungen (z.B. $\text{Fe}_{75}\text{Pt}_{25}$) ergeben. Eine Übereinstimmung wäre ein starker Hinweis für lokale Momente in Fe-Ni Legierungen, da das Fe-Pt System als ein Beispiel für starken Ferromagnetismus betrachtet wird /39/ (das Sättigungsmoment weicht im Fe-Pt Invarbereich nicht von der Slater-Pauling Kurve ab).

Des weiteren zeigen die Resultate, daß die bisherigen Modellvorstellungen über das Fe-Ni Invar nicht geeignet sind, die magnetischen Eigenschaften oberhalb der Curietemperatur zu beschreiben. Eine Modifikation im Sinne der Rechnungen von Moruzzi /66/ erscheint sinnvoll. Ihnen zufolge gehen die verschiedenen elektronischen Zustände des fcc Eisens mit zunehmendem Gitterabstand (d.h. zunehmender Temperatur) in einen normalen high spin Zustand über. Ein solcherart abgeändertes zwei γ -Zustandsmodell erklärt auf natürliche Art und Weise das Nichtauftreten magnetischer Anomalien oberhalb von T_c . Damit kommt man wieder zu den Überlegungen von Dehlinger zurück /41/, der bereits in den dreißiger Jahren den Gitterabstand (Abstandsabhängigkeit der Austauschintegrale, Bethe-Slater Kurve) als entscheidende Größe für die Invar Effekte

ansah. Interessant ist jetzt auch die Fragestellung, ob andere physikalische Eigenschaften der Fe-Ni Invarsysteme, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit, bei hohen Temperaturen ebenfalls keine Anomalien mehr zeigen.

Die große Änderung der Curiekonstanten beim Übergang vom fcc Kristall in die Schmelze wurde auf die Volumenaufweitung beim Schmelzen zurückgeführt. Dadurch brechen die lokalen ferromagnetischen Kopplungen zwischen den atomaren Momenten auf, die ihrerseits wegen des zunehmenden Abstandes größere Werte annehmen /42/43/. Das Anwachsen der paramagnetischen Curietemperaturen am Schmelzpunkt von negative auf positive Werte wurde mit dem Verschwinden antiferromagnetischer Wechselwirkungen begründet. Außerdem verschwindet in Fe-Ni Legierungen der antiferromagnetische Anteil ab etwa 75At% Ni auch im festen Zustand, da hier die Curietemperatur und das atomare Moment des fcc Kristalles gleich den entsprechenden Werten in der Schmelze werden.

Literaturangaben

- /1/: Physics and Application of Invar Alloys
Honda Memorial Series on Materials No.3
Maruzen Company, LTD 1978 Tokyo
- /2/: J.Crangle und G.C.Hallam
Proc. Roy. Soc. London 272, 119 (1963)
- /3/: Y.Nakagawa
J. Phys. Soc. Jap. 12, 700 (1957)
- /4/: J.S.Kouvel und R.H.Wilson
J.Appl. Phys. 32, 435 (1961)
- /5/: S.Chikazumi
JMMM 10, 113 (1979)
- /6/: T.Moriya
Spin Fluctuations in Itinerant Electron Systems
Springer 1985
- /7/: O.Kubaschewski
Iron-Binary Phase Diagrams
Springer 1982
- /8/: R.Chamberod, J.Laugier und J.M.Penissou
JMMM 10, 139 (1979)
- /9/: F.W.Jones W.I.Pumphrey
J. Iron Steel Inst. 163, 121 (1949)
- /10/: M.Hansen
Constitution of Binary Alloys
Mc Craw-Hill 1958
- /11/: E.Kneller
Ferromagnetismus, Fig.16.8
Springer 1962
- /12/: M.Shiga
Sol.Stat.Com. 10, 1233 (1972)
- /13/: S.Chikazumi
Physics of Magnetism
John Wiley & Sons, Inc. (1964)
- /14/: Y.Nakamura, M.Shiga und S.Santa
J. Phys. Soc. Jap. 26, 210 (1969)
- /15/: L.Patrick
Phys. Rev. 93, 384 (1954)

- /16/: H.Hiroyoshi, H.Fujimori und H.Saito
J. Phys. Soc. Jap. 31, 1278 (1971)
- /17/: M.F.Collins
Proc. Phys. Soc. 86, 973 (1965)
- /18/: Referenz 1, S.71
- /19/: E.C.Stoner
Proc. Roy. Soc. (London) A-165, 372 (1938)
- /20/: D.R.Baraff
Phys. Rev. 88, 3439 (1973)
- /21/: D.H.Martin
Magnetism in Solids
The M.I.T. Press
- /22/: D.Wagner
Einführung in die Theorie des Magnetismus
Vieweg & Sohn (1966)
- /23/: M.Shimizu
Reports on Progress in Physics 44, 331 (1981)
- /24/: H.Capellmann
JMMM 28, 250 (1982)
- /25/: P.J.Brown, H.Capellmann, J.Deportes, D.Givord und
K.R.A.Ziebeck
JMMM 30, 335 (1983)
- /26/: D.M.Edwards
JMMM 36, 213 (1983)
- /27/: W.Heisenberg
Z. Physik 49, 619 (1928)
- /28/: P.R.Rhodes und E.P.Wohlfarth
Proc. Roy. Soc. (London) 273, 247 (1963)
- /29/: Referenz 6, Fig.7.1
- /30/: J.Hubbard
Proc. Roy. Soc. (London) A276, 238 (1963)
- /31/: T.Moriya und A.Kawabata
J. Phys. Soc. Jap. 34, 639 (1973)
- /32/: Referenz 6, Fig.4.11
- /33/: M.Cyrot
Magnetism of Metalls and Alloys
North-Holland 1982
- /34/: H.Hasegawa
J. Phys. Soc. Jap. 49, 178 (1980)

- /35/: Y.Kakehashi
Preprint
freundlicherweise überreicht von Prof. D.Wagner
- /36/: Referenz 6, S.140
- /37/: Referenz 6, S.183
- /38/: A.R.Williams, V.L.Moruzzi, C.D.Gelatt, J.Kübler und
K.Schwarz
J. Appl. Phys. 53, 2019 (1982)
- /39/: H.Hasegawa
Physica 119B, 15 (1983)
- /40/: Y.Kakehashi
Priv. Mitteilung, Paris ICM88
- /41/: U.Dehlinger
Z.Metallk. 28, 194 (1936)
- /42/: A.R.Williams, V.L.Moruzzi, C.D.Gelatt und J.Kübler
JMMM 31-34, 88 (1983)
- /43/: D.Bagayoko und J.Callaway
Phys. Rev. B 28, 5419 (1983)
- /44/: E.I.Kondorsky und V.L.Sedow
J. Appl. Phys. 31, 3315 (1960)
- /45/: E.I.Kondorsky und V.L.Sedow
Soviet. Phys.-JETP 35, 845 (1958)
- /46/: Referenz 1, S.26
- /47/: S.F.Dubinin, S.K.Sidorov und E.Z.Valiev
Phys. Stat. Sol. 46, 337 (1971)
- /48/: R.J.Weiss
Proc. Phys. Soc. 82, 281 (1963)
- /49/: Referenz 1, S.291
- /50/: Referenz 1, S.42
- /51/: Referenz 1, S.298
- /52/: Y.Nakamura
IEEE Transactions on Magnetism
Vol. Mag. 12, Nr.4 (1976)
- /53/: M.Hayase, M.Shiga und Y.Nakamura
J. Phys. Soc. Jap. 34, 925 (1973)
- /54/: Referenz 1, S.46
- /55/: H.Hasegawa und J.Kanamori
J. Phys. Soc. Jap. 31, 382 (1971)

- /56/: E.P.Wohlfarth
J. Appl. Phys. 39, 1061 (1968)
- /57/: Referenz 1, S.330
- /58/: G.F.Bolling, A.Arott und R.H.Richman
Phys. Stat. Sol. 26, 743 (1968)
- /59/: S.Wakoh
J. Phys. Soc. Jap. 20, 1894 (1965)
- /60/: T.Moriya und K.Usami
Sol. Stat. Com. 34, 95 (1980)
- /61/: Referenz 6, Kap.8
- /62/: Referenz 6, Fig.7.14
- /63/: H.Hasegawa
J. Phys. Soc. Jap. 51, 767 (1982)
- /64/: Referenz 6, Kap.8.7.5
- /65/: S.Chikazumi
JMMM 10, 113 (1979)
- /66/: V.L.Moruzzi, P.M.Marcus, K.Schwarz und P.Mohn
Phys. Rev. B 34, 1784 (1986)
- /67/: A.R.Williams, V.L.Moruzzi, J.Kübler und K.Schwarz
Am. Phys. Soc. 29, 278 (1984)
- /68/: H.Zijlstra Ed. E.P.Wohlfarth
Experimental methods in Magnetism Vol.9
North-Holland 1962
- /69/: Landolt-Börnstein
2.Band, 9.Teil, S.3-119
Springer 1962
- /70/: Handb. Chem. Phys. 1979
CRC Press
- /71/: A.Preuss
Dissertation, Zürich 1912
- /72/: W.Sucksmith und R.R.Pierce
Proc. Roy. Soc. (London) A-167, 189 (1938)
- /73/: Y.Nakagawa
J. Phys. Soc. Jap. 11, 855 (1956)
- /74/: Y.Barnier, R.Pauthenet und L.Neel
Kobalt 21, 153 (1963)
- /75/: G.Urbain und E.Übelacker
Adv. Phys. 16, 429 (1967)
- /76/: M.Müller
Dissertation, Basel 1978

- /77/: K.Adachi und T.Aisaka
Taylor & Francis LTD 1973
- /78/: Landolt-Börnstein
4.Band, 2.Teil, S.131
Springer 1962
- /79/: V.Heine
Phys. Rev. 153, 673 (1967)
- /80/: P.Mohn
Priv. Mitteilung, Paris ICM88
- /81/: V.L.Moruzzi
Dankenswerter Weise überreicht von Prof. S.Methfessel
- /82/: P.G.Kamp
Dissertation, Bochum 1989
- /83/: H.J.Güntherodt, E.Hauser, H.U.Künzi und R.Müller
Phys. Lett. 54A, 291 (1975)

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum.

Herrn Prof. Dr. S.Methfessel danke ich für die interessante Themenstellung sowie sein stetes Interesse und zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. D.Wagner möchte ich für wertvolle Diskussionen über Einzelfragen danken.

Bei den Mitarbeitern der Werkstätten (vor allem W.Schönherr) möchte ich mich für die Hilfe beim Aufbau der Apparatur bedanken.

Im Besonderen gilt mein Dank Dipl. Phys. P.G.Kamp der einen sehr wichtigen Anteil bei der Konstruktion und dem Aufbau des PVM's hat.

Für die Unterstützung bei der Durchsicht des Manuskripts gebührt Frau U.Gebhardt mein Dank.

Diese Arbeit wurde gefördert mit den Mitteln der DFG im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 166, Duisburg-Bochum.

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Ingo Renz

Geburtstag,

Geburtsort: 18.09.1957 in Radevormwald

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1964-1967 Volksschule in Radevormwald

1967-1977 Röntgen-Gymnasium in RS-Lennep

Berufsausbildung: Physikstudium an der Ruhr-Universität
Bochum von 1977-1984

Diplomarbeit in experimenteller Fest-
körperphysik mit dem Thema:

Ummagnetisierungsprozesse in dünnen
Sm-Co Schichten mit uniaxialer Aniso-
tropie

